

Textile cleaning bath contg alumino silicates - as fine dispersion functioning as calcium sequestering agents

Patent Number : BE-813581

International patents classification : C11D-003/08 C01B-033/28 C11D-010/02 D01L-001/12 D06L-001/00 D06L-003/02

• Abstract :

BE-813581 A The bath contains a fine water insol. suspension of crystalline particles able to fix >=50 (100-200) mg CaO/g of active anhydrous substances having formula:- (Cat₂nO)_x, Me₂O₃, (SiO₂)_y, where Cat is a cation of valency n (Li, K, NH₄, Mg or water sol. org. bases) exchangeable with Ca⁺⁺, x is 0.7-1.5, Me is boron or aluminium, y is 0.8-6 pref. 1.3-4). Particle size of >=80% of the alumino silicates is 10-0.01 μm and no particles >40 μm. The bath contains 0.05-2 g/litre of calcium complexing agents e.g. polycarboxylic acid. The compsn. contains 5-30% surfactant, 5-70% alumino silicates, 2-45% complexing agents 0-50% detergents, 0-50% bleach and phosphates (pref. 3%P). This is a feasible industrial process for fixing cations during cleaning without the need to add large amounts of e.g. phosphorylated cotton.

• Publication data :

Patent Family : BE-813581 A 19741011 DW1974-44 *
NL7403381 A 19741015 DW1974-44

DE2412837 A 19741031 DW1974-45

NO7400889 A 19741111 DW1974-49

DK7401384 A 19741125 DW1974-51

FI7400763 A 19741202 DW1975-01

FR2225568 A 19741213 DW1975-06

SE7403379 A 19750224 DW1975-12

JP50012381 A 19750207 DW1975-14

ZA7402360 A 19750228 DW1975-22

DD-112673 A 19750420 DW1975-24

PT-61480 A 19750317 DW1975-30

AR-201687 A 19750408 DW1975-46

AT7303277 A 19751215 DW1976-03

GB1473201 A 19770511 DW1977-19

GB1473202 A 19770511 DW1977-19

DE2462497 A 19770608 DW1977-24

DE2462709 A 19780316 DW1978-12

DE2412837 B 19780518 DW1978-21

SU-559656 A 19771230 DW1978-26

CA1036455 A 19780815 DW1978-35

CH-602961 A 19780815 DW1978-37

JP54000008 A 19790105 DW1979-07

JP54000009 A 19790105 DW1979-07

NL-159712 B 19790315 DW1979-13

DE2462958 A 19800103 DW1980-02

DE2462959 A 19800214 DW1980-09

DE2462958 B 19800306 DW1980-11

NO8002171 A 19800922 DW1980-42

JP82061798 B 19821225 DW1983-04

AT7308001 A 19831215 DW1984-04

AT7309449 A 19831215 DW1984-04

JP84016596 B 19840416 DW1984-19

JP84023356 B 19840601 DW1984-26

SU1063291 A 19831223 DW1984-34

SE8600523 A 19860205 DW1986-32

AT-396691 B 19930915 DW1993-41 C11D-003/08 FD: Add to

AT-368185; AT7308001 AP: 1973AT-0008001 19730917

Priority n° : 1973AT-0009449 19731109; 1973AT-0003277

19730413; 1973AT-0008001 19730917

Covered countries : 18

Publications count : 37

• Pattee & Inventor(s) :

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA
(HENK) HENKEL & CIE GMBH

• Accession codes :

Accession N° : 1974-75753V [44]

• Derwent codes :

Manual code : CPI: D11-B11 F03-B F03-B01
EPI: T01-H01B3A T01-H01C1
Derwent Classes : D25 F06 T01

• Update codes :

Basic update code : 1974-44
Equiv. update code : 1974-44; 1974-45;
1974-49; 1974-51; 1975-01; 1975-06; 1975-12; 1975-14; 1975-22; 1975-24; 1975-30; 1975-46; 1976-03; 1977-19; 1977-24; 1978-12; 1978-21; 1978-26; 1978-35; 1978-37; 1979-07; 1979-13; 1980-02; 1980-09; 1980-11; 1980-42; 1983-04; 1984-04; 1984-19; 1984-26; 1984-34; 1986-32; 1993-41

51

Int. Cl.:

1 d, 3/08
D 06 I, 1/00
D 06 I, 3/02
D 06 I, 3/12

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND
DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 23 e, 2
8 i, 5
8 i, 1

10

Offenlegungsschrift 2 412 837

11

Aktenzeichen: P 24 12 837.8-41

21

Anmeldetag: 18. März 1974

22

Offenlegungstag: 31. Oktober 1974

23

Ausstellungsriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 13. April 1973 17. September 1973 9. November 1973

33

Land: Österreich

38

Aktenzeichen: A3277-73 A8001-73 A9449-73

54

Bezeichnung: Verfahren zum Waschen und Reinigen der Oberflächen von festen Werkstoffen, insbesondere von Textilien, sowie Mittel zur Durchführung des Verfahrens

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Henkel & Cie GmbH, 4000 Düsseldorf

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt: Schwuger, Milan J., Dipl.-Chem. Dr., 4019 Monheim; Smolka, Heinz, Dipl.-Chem. Dr., 4018 Langenfeld; Rostek, Manfred, 4000 Düsseldorf

Prüfungsantrag gemäß § 28b PatG ist gestellt

DT 2 412 837

Henkel & Cie GmbH

Patentabteilung
Dr. Na/Ka

2412837

4 Düsseldorf, den 3. Dez. 1973
Henkelstraße 67

P a t e n t a n m e l d u n g

D 4642/4787/4819

**"Verfahren zum Waschen und Reinigen der Oberflächen von
festen Werkstoffen, insbesondere von Textilien, sowie
Mittel zur Durchführung des Verfahrens"**

Bekanntlich enthalten im Haushalt, in gewerblichen Wäschereien und in Betrieben der Industrie benutzte Wasch- und Reinigungsmittel vielfach größere Mengen an kondensierten Phosphaten, insbesondere Tripolyphosphat, die zu einem wesentlichen Teil für die gute Reinigungswirkung dieser Mittel verantwortlich sind. Der Phosphatgehalt dieser Mittel wird in der Öffentlichkeit in Zusammenhang mit Fragen des Umweltschutzes kritisiert; dabei wird oft die Ansicht vertreten, daß dieses über das Wasser in Flüsse und Seen gelangende Phosphat zur Eutrophierung der Wässer, d.h. zu einer Steigerung des Algenwachstums und des Sauerstoffverbrauches führt. Man ist daher bestrebt, das Phosphat aus Wasch- und Reinigungsprozessen bzw. aus den dazu benutzten Mitteln zu entfernen oder seinen Anteil wesentlich zu verringern.

Es ist bereits aus der deutschen Offenlegungsschrift 1 617 058 bekannt, wasserunlösliche Cellulosederivate, insbesondere phosphorylierte Baumwolle, beim Waschprozeß zum Enthärten des Wassers zu verwenden. Dieser Vorschlag stellt jedoch keine technisch brauchbare Lösung des Problems dar, weil viel zu große Mengen an phosphorylierter Baumwolle zugesetzt werden müssen, um die Härtebildner des Wassers zu binden, ganz abgesehen von Cellulosederivaten mit geringerem Calciumbindevermögen wie z.B. Sulfäthoxycellulose, Carboxymethylcellulose und dem Bernsteinsäurehalbester der Cellulose.

409844/0975

- 2 - Na

2412837

Es ist weiterhin aus der deutschen Offenlegungsschrift 2 055 483 bekannt, pulverförmigen bis körnigen Wasch- und Reinigungsmitteln in Wasser und in alkalischen Lösungen unlösliche, kationenaustauschende vernetzte Polymerisate zuzusetzen wie beispielsweise ein vernetztes Polymerisat aus Divinylbenzol und Polyacrylsäure oder Polymethacrylsäure. Setzt man diesen wasserunlöslichen, in Form feiner Partikeln vorliegenden Kationenaustauscher dem Waschwasser zu, so verteilen sich jene in den zu waschenden Textilien und können nur sehr unvollständig wieder herausgespült werden. Aus diesem Grunde hat man auch vorgeschlagen, die körnigen Polymerisate in durchlässige Beutel eingenäht dem Waschwasser zuzusetzen. Dadurch wird aber der Kontakt mit dem Waschwasser und damit die Wirkung der Polymerisate stark eingeschränkt.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Waschen, Bleichen oder Reinigen von festen Werkstoffen, insbesondere von Textilien, durch Behandeln dieser Werkstoffe mit einer Flotte, die zum Binden der Härtebildner des Wassers befähigte Substanzen enthält. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß in der wäßrigen Behandlungsflotte feinverteilte, wasserunlösliche, ein Calciumbindevermögen von wenigstens 50 mg CaO/g wasserfreier Aktivsubstanz (= AS) aufweisende, ggf. gebundenes Wasser enthaltende Verbindungen der allgemeinen Formel



in der Kat ein mit Calcium austauschbares Kation der Wertigkeit n, x eine Zahl von 0,7 - 1,5, Me Bor oder Aluminium und y eine Zahl von 0,8 - 6, vorzugsweise 1,3 - 4 bedeuten, suspendiert sind.

- 3 -Na

409844/0975

Das Calciumbindevermögen kann Werte von 200 mg CaO/g AS erreichen und liegt vorzugsweise im Bereich von 100 - 200 mg CaO/g AS.

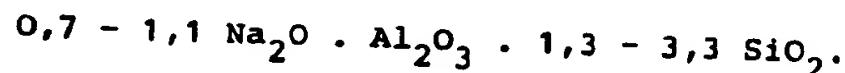
Als Kation kommt bevorzugt Natrium in Frage; es kann aber auch durch Wasserstoff, Lithium, Kalium, Ammonium oder Magnesium sowie durch die Kationen wasserlöslicher organischer Basen ersetzt sein, z.B. durch solche von primären, sekundären oder tertiären Aminen bzw. Alkylolaminen mit höchstens 2 C-Atomen pro Alkylrest bzw. höchstens 3 C-Atomen pro Alkylolrest.

Diese Verbindungen werden im folgenden der Einfachheit halber als "Aluminumsilikate" bezeichnet. Bevorzugt verwendet man Natriumaluminumsilikate. Alle für deren Herstellung und Verwendung gemachten Angaben gelten sinngemäß für die anderen beanspruchten Verbindungen.

Die oben definierten Aluminumsilikate lassen sich in einfacher Weise synthetisch herstellen, z.B. durch Reaktion von wasserlöslichen Silikaten mit wasserlöslichen Aluminaten in Gegenwart von Wasser. Zu diesem Zweck können wässrige Lösungen der Ausgangsmaterialien miteinander vermischt oder eine in festem Zustand vorliegende Komponente mit der anderen, als wässrige Lösung vorliegenden Komponente umgesetzt werden. Auch durch Vermischen beider, in festem Zustand vorliegender Komponenten erhält man bei Anwesenheit von Wasser die gewünschten Aluminumsilikate. Auch aus $Al(OH)_3$, Al_2O_3 oder SiO_2 lassen sich durch Umsetzen mit Alkalisilikat- bzw. Aluminatlösungen Aluminumsilikate herstellen. Schließlich bilden sich derartige Substanzen auch aus der Schmelze, jedoch erscheint dieses Verfahren wegen der erforderlichen hohen Schmelztemperaturen und der Notwendigkeit, die Schmelze in feinverteilte Produkte überführen zu müssen, wirtschaftlich weniger interessant.

Allerdings bilden sich die erfindungsgemäß zu verwendenden, kationenaustauschenden Aluminiumsilikate nur bei Einhalten spezieller Fällungsbedingungen, da andernfalls Produkte entstehen, die kein oder ein unzureichendes Kationenaustauschvermögen besitzen. Die Herstellung erfindungsgemäß brauchbarer Aluminiumsilikate ist im experimentellen Teil beschrieben.

Die durch Fällung hergestellten oder nach anderen Verfahren in feinverteiltem Zustand in wässrige Suspension überführten Aluminiumsilikate können durch Erhitzen auf Temperaturen von 50 - 200° C vom amorphen in den gealterten bzw. in den kristallinen Zustand überführt werden, jedoch besteht zwischen diesen beiden Formen hinsichtlich des Calciumbindevermögens kaum ein Unterschied; dieser ist, abgesehen von den Trocknungsbedingungen, der Menge des in den Aluminiumsilikaten enthaltenen Aluminiums proportional. Trotzdem werden die kristallinen Aluminiumsilikate für die erfindungsgemäßen Zwecke bevorzugt eingesetzt. Das bevorzugte, etwa im Bereich von 100 - 200 mg CaO/g AS liegende Calciumbindevermögen findet sich vor allem bei Verbindungen der Zusammensetzung:



Diese Summenformel umfaßt zwei Typen verschiedener Kristallstrukturen (bzw. deren nicht kristalline Vorprodukte), die sich auch durch ihre Summenformeln unterscheiden. Es sind dies:

- a) $0,7 - 1,1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,3 - 2,4 \text{ SiO}_2$
- b) $0,7 - 1,1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot >2,4 - 3,3 \text{ SiO}_2$

Die unterschiedlichen Kristallstrukturen zeigen sich im Röntgenbeugungsdiagramm; die dabei festgestellten d-Werte sind weiter unten bei der Beschreibung der Herstellung der Aluminiumsilikate angegeben.

Das in wässriger Suspension vorliegende, amorphe oder kristalline Aluminiumsilikat lässt sich durch Filtration von der verbleibenden wässrigen Lösung abtrennen und bei Temperaturen von z.B. 50 - 800° C trocknen. Je nach den Trocknungsbedingungen enthält das Produkt mehr oder weniger gebundenes Wasser. Wasserfreie Produkte erhält man bei 800° C. Will man das Wasser vollständig austreiben, so ist dies durch einstündiges Erhitzen auf 800° C möglich; auf diese Weise werden auch die AS-Gehalte der Aluminiumsilikate bestimmt.

Derart hohe Trocknungstemperaturen sind bei den erfindungsgemäß zu verwendenden Aluminiumsilikaten nicht zu empfehlen; zweckmäßigerweise geht man nicht über 400° C hinaus. Es ist ein besonderer Vorteil, daß auch bei wesentlich niedrigeren Temperaturen von z.B. 80 - 200° C bis zum Entfernen des anhaftenden flüssigen Wassers getrocknete Produkte für die erfindungsgemäßen Zwecke brauchbar sind. Die so hergestellten, wechselnde Mengen an gebundenem Wasser enthaltenden Aluminiumsilikate fallen nach dem Zerteilen der getrockneten Filterkuchen als feine Pulver an, deren Primärteilchengröße höchstens 0,1 mm beträgt, meist aber wesentlich niedriger ist und bis zur Staubfeinheit, z.B. bis zu 0,1 μ geht. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Primärteilchen zu größeren Gebilden agglomeriert sein können. Bei manchen Herstellungsverfahren erhält man Primärteilchengrößen im Bereich von 50 - 1 μ .

Mit besonderem Vorteil verwendet man Aluminiumsilikate, die zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen einer Größe von 10 bis 0,01 μ , vorzugsweise von 8 bis 0,1 μ bestehen. Vorzugsweise enthalten diese Aluminiumsilikate keine Primär- bzw. Sekundärteilchen oberhalb von 40 μ . Soweit es sich dabei um kristalline Produkte handelt, werden diese der Einfachheit halber als "mikrokristallin" bezeichnet.

Zur Ausbildung geringer Teilchengrößen können bereits die Fällungsbedingungen beitragen, wobei man die miteinander vermischten Aluminat- und Silikatlösungen - die auch gleichzeitig in das Reaktionsgefäß geleitet werden können - starken Scherkräften aussetzt. Stellt man die erfindungsgemäß bevorzugt benutzten kristallisierten Aluminiumsilikate her, so verhindert man die Ausbildung großer, ggf. sich durchdringender Kristalle durch langsames Rühren der kristallisierenden Masse.

Trotzdem kann beim Trocknen eine unerwünschte Agglomeration von Kristallitpartikeln eintreten, so daß es sich empfiehlt, diese Sekundärteilchen in geeigneter Weise, z.B. durch Windsichten, zu entfernen. Auch in größerem Zustand anfallende Aluminiumsilikate, die auf die gewünschte Korngröße gemahlen worden sind, lassen sich verwenden. Hierzu eignen sich z.B. Mühlen und/oder Windsichter bzw. deren Kombinationen. Die letzteren sind z.B. bei Ullmann: "Enzyklopädie der technischen Chemie" Band 1, 1951, Seiten 632-634 beschrieben.

Aus den Natriumaluminumsilikaten lassen sich die Aluminiumsilikate anderer Kationen, z.B. solcher des Kaliums, Magnesiums oder wasserlöslicher organischer Basen in einfacher Weise durch Basenaustausch herstellen. Der Einsatz dieser Verbindungen anstelle der Natriumaluminumsilikate kann zweckmäßig sein, wenn man durch Abgabe der genannten Kationen einen besonderen Effekt erreichen, z.B. den Lösungszustand von gleichzeitig vorhandenen Tensiden beeinflussen will.

Diese fertiggebildeten, d.h. vor ihrer Verwendung hergestellten Aluminiumsilikate werden für die erfindungsgemäßen Zwecke eingesetzt.

Die zur Erzielung eines guten Wasch- bzw. -reinigungseffektes erforderliche Menge an Aluminiumsilikat hängt einerseits von dessen Calciumbindevermögen, andererseits von der Menge und dem Verschmutzungsgrad der zu behandelnden Werkstoffe und von der Härte und der Menge des verwendeten Wassers ab. Bei Verwendung von hartem Wasser ist es zweckmäßig, die Menge des Aluminiumsilikates so zu bemessen, daß die Resthärte des Wassers nicht mehr als 5° dH (entsprechend 50 mg CaO/l), vorzugsweise 0,5 bis 2° dH (5 bis 20 mg CaO/l) beträgt. Zur Erzielung eines optimalen Wasch- bzw. Reinigungseffektes empfiehlt es sich, insbesondere bei stark verschmutzten Substraten, einen gewissen Überschuß an Aluminiumsilikaten zu verwenden, um auch die in den abgelösten Verunreinigungen enthaltenen Härtebildner ganz oder teilweise zu binden. Demnach kann die Anwendungskonzentration der Aluminiumsilikate im Bereich von vorzugsweise 0,2 - 10 g AS/l, insbesondere 1 - 6 g AS/l liegen.

Es wurde weiterhin gefunden, daß sich die Verunreinigungen wesentlich schneller und/oder vollständiger entfernen lassen, wenn man der Behandlungsflotte eine Substanz zusetzt, die auf das im Wasser als Härtebildner vorhandene Calcium eine komplexierende und/oder fällende Wirkung ausübt. Als Komplexbildner für Calcium sind für die Zwecke der Erfindung auch Substanzen mit so geringem Komplexbildungsvermögen geeignet, daß man sie bisher nicht als typische Komplexbildner für Calcium angesehen hat, jedoch besitzen derartige Verbindungen oft die Fähigkeit, die Ausfällung von Calciumcarbonat aus wässrigen Lösungen zu verzögern.

Vorzugsweise benutzt man geringe Zusatzmengen von z.B. 0,05 - 2 g/l an Komplexierungs- bzw. Fällungsmittel für Calcium, um die Entfernung der Verunreinigungen merklich zu beschleunigen bzw. zu verbessern. Insbesondere arbeitet man mit Zusatzmengen von 0,1 - 1 g/l. Auch wesentlich größere Mengen können eingesetzt werden, jedoch sollte man bei Verwendung phosphorhaltiger Komplexierungs- bzw. Fällungsmittel solche Mengen wählen, daß die Phosphorbelastung des Abwassers deutlich geringer ist als bei Verwendung der z.Zt. üblichen Waschmittel auf Basis von Triphosphat.

Zu den Komplexierungs- bzw. Fällungsmitteln gehören solche anorganischer Natur, wie z.B. Pyrophosphat, Triphosphat, höhere Polyphosphate und Metaphosphate.

Organische Verbindungen, die als Komplexierungs- bzw. Fällungsmittel für Calcium dienen, finden sich unter den Polycarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren, Aminocarbonsäuren, Carboxyalkyläthern, polyanionischen Polymeren, insbesondere den polymeren Carbonsäuren und den Phosphonsäuren, wobei diese Verbindungen meist in Form ihrer wasserlöslichen Salze eingesetzt werden.

Beispiele für Polycarbonsäuren sind Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel $\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_n\text{-COOH}$ mit $n = 0 - 8$, außerdem Maleinsäure, Methylenmalonsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Itaconsäure, nicht cyclische Polycarbonsäuren mit wenigstens 3 Carboxylgruppen im Molekül, wie z.B. Tricarballylsäure, Aconitsäure, Äthylentetracarbonsäure, 1,1,3,3-Propan-tetracarbonsäure, 1,1,-3,3,5,5-Pentan-hexacarbonsäure, Hexanhexacarbonsäure, cyclische L- oder Polycarbonsäuren, wie z.B. Cyclopentan-tetracarbonsäure, Cyclohexan-hexacarbonsäure, Tetrahydrofuran-tetracarbonsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Benzoltri-, -tetra- oder -penta-carbonsäure sowie Mellithsäure.

Beispiele für Hydroxymono- oder -polycarbonsäuren sind Glykolsäure, Milchsäure, Äpfelsäure, Tartronsäure, Methyltartronsäure, Gluconsäure, Glycerinsäure, Citronensäure, Weinsäure, Salicylsäure.

Beispiele für Aminocarbonsäuren sind Glycin, Glycylglycin, Alanin, Asparagin, Glutaminsäure, Aminobenzoësäure, Iminodi- oder Triessigsäure, Hydroxyäthyl-iminodiessigsäure, Äthylendiamin-tetraessigsäure, Hydroxyäthyl-äthylendiamin-triessigsäure, Diäthylenetriamin-pentaessigsäure sowie höhere Homologe, die durch Polymerisation eines N-Aziridylcarbonsäurederivates, z.B. der Essigsäure, Bernsteinsäure, Tricarballylsäure, und anschließende Verseifung, oder durch Kondensation von Polyaminen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 10 000 mit chloressigsäuren oder bromessigsäuren Salzen hergestellt werden können.

Beispiele für Carboxyalkyläther sind 2,2-Oxydibernsteinsäure und andere Ätherpolycarbonsäuren, insbesondere Carboxymethyläthergruppen enthaltende Polycarbonsäuren, wozu entsprechende Derivate der folgenden mehrwertigen Alkohole oder Hydroxycarbonsäuren gehören, die vollständig oder teilweise mit der Glykolsäure veräthert sein können: Glykol, Di- oder Triglykole, Glycerin, Di- oder Triglycerin, Glycerinmonomethyläther, 2,2-Dihydroxymethylpropanol, 1,1,1-Trihydroxymethyl-äthan, 1,1,1-Trihydroxymethylpropan, Erythrit, Pentaerythrit, Glykolsäure, Milchsäure, Tartronsäure, Methyltartronsäure, Glycerinsäure, Erythronsäure, Äpfelsäure, Citronensäure, Weinsäure, Trihydroxyglutarsäure, Zuckersäure, Schleimsäure.

Als Übergangstypen zu den polymeren Carbonsäuren sind die Carboxymethyläther der Zucker, der Stärke und der Zellulose zu nennen.

Unter den polymeren Carbonsäuren spielen z.B. die Polymerisate der Acrylsäure, Hydroxyacrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Aconitsäure, Methylenmalonsäure, Citraconsäure und dergl., die Copolymerisate der oben genannten Carbonsäuren untereinander oder mit äthylenisch ungesättigten Verbindungen wie Äthylen, Propylen, Isobutylén, Vinylalkohol, Vinylmethyläther, Furan, Acrolein, Vinylacetat, Acrylamid, Acrylnitril, Methacrylsäure, Crotonsäure etc., wie z.B. die 1 : 1-Mischpolymerisate aus Maleinsäureanhydrid und Äthylen bzw. Propylen bzw. Furan eine besondere Rolle.

Weitere polymere Carbonsäuren vom Typ der Polyhydroxypolycarbonsäuren bzw. Polyaldehydo-polycarbonsäuren sind im wesentlichen aus Acrylsäure- und Acroleineinheiten bzw. Acrylsäure- und Vinylalkoholeinheiten aufgebaute Substanzen, die durch Copolymerisation von Acrylsäure und Acrolein oder durch Polymerisation von Acrolein und anschließende Cannizzaro-Reaktion ggf. in Gegenwart von Formaldehyd erhältlich sind.

Beispiele für phosphorhaltige organische Komplexbildner sind Alkanpolyphosphonsäuren, Amino- und Hydroxyalkanpolyphosphonsäuren und Phosphonocarbonsäuren, wie z.B. die Verbindungen Methandiphosphonsäure, Propan-1,2,3-triphosphonsäure, Butan-1,2,3,4-tetraphosphonsäure, Polyvinylphosphonsäure, 1-Amino-äthan-1,1-diphosphonsäure, 1-Amino-1-phenyl-1,1-diphosphonsäure, Aminotrimethylentriphosphonsäure, Methylamino- oder Äthylaminodimethylendiphosphonsäure, Äthylen-diaminotetramethylentetraphosphonsäure, 1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure, Phosphonoessigsäure, Phosphonopropionsäure, 1-Phosphonoäthan-1,2-dicarbonsäure, 2-Phosphonopropan-2,3-dicarbonsäure, 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure, 2-Phosphonobutan-2,3,4-tricarbonsäure sowie Mischpolymerisate aus Vinylphosphonsäure und Acrylsäure.

Durch den erfindungsgemäßen Einsatz der oben beschriebenen Aluminiumsilikate ist es - selbst bei Verwendung phosphorhaltiger anorganischer oder organischer Komplexierungs- bzw. Fällungsmittel für Calcium - ohne weiteres möglich, den Phosphorgehalt der Behandlungsflotten auf höchstens 0,6 g/l, vorzugsweise auf höchstens 0,3 g/l an organisch und/oder anorganisch gebundenem Phosphor zu halten. Es lässt sich aber auch mit gutem Erfolg ganz phosphorfrei arbeiten.

Das erfindungsgemäße, unter Einsatz von Aluminiumsilikaten arbeitende Verfahren lässt sich auf zahlreichen Gebieten der Technik und des Haushaltes für die verschiedensten Reinigungsaufgaben einsetzen. Beispiele für derartige Anwendungsgebiete sind die Reinigung von Geräten, Apparaturen, Rohrleitungen und Gefäßen aus Holz, Kunststoff, Metall, Keramik, Glas usw. in der Industrie oder in gewerblichen Betrieben, das Reinigen von Möbeln, Wänden, Fußböden, von Gegenständen aus Keramik, Glas, Metall, Holz, Kunststoff, das Reinigen von polierten oder lackierten Flächen im Haushalt usw.. Ein besonders wichtiges Anwendungsgebiet ist das Waschen und Bleichen von Textilien aller Art in der Industrie, in gewerblichen Wäschereien, im Haushalt.

Die zu waschenden Textilien können aus den verschiedensten Fasern natürlichen oder synthetischen Ursprungs bestehen. Hierzu gehören beispielsweise Baumwolle, Regeneratzellulose oder Leinen sowie Textilien, die hochveredelte Baumwolle oder synthetische Chemiefasern, wie z.B. Polyamid, Polyester, Polyacrylnitril, Polyurethan, Polyvinylchlorid oder Polyvinylidenchloridfasern enthalten. Die erfindungsgemäßen Waschmittel lassen sich auch zur Wäsche der als "pflegeleicht", gelegentlich auch als "bügelfrei" bezeichneten Textilien aus Synthesefaser-Baumwoll-Mischgeweben verwenden.

- 12 - Ma

Beim Waschen und Reinigen derartiger Substrate unter Verwendung wäßriger, Aluminiumsilikate suspendiert enthaltender Reinigungsflotten lässt sich der Wasch- bzw. Reinigungseffekt durch übliche Bestandteile derartiger Behandlungsflotten verbessern. Zu diesen gehören beispielsweise: Tenside, tensidartige oder nicht tensidartige Schaumstabilisatoren oder -inhibitoren, Textilweichmacher, neutral oder alkalisch reagierende Gerüstsubstanzen, chemisch wirkende Bleichmittel sowie Stabilisatoren und/oder Aktivatoren für diese, Schmutzträger, Korrosionsinhibitoren, antimikrobielle Substanzen, Enzyme, Aufheller, Fark- und Duftstoffe usw..

Beim Einsatz einer oder mehrerer der oben genannten, in Wasch- und Reinigungsflotten üblicherweise vorhandenen Substanzen werden zweckmäßigerweise folgende Konzentrationen eingehalten:

O - 2,5 g/l Tenside
 O - 6 g/l Gerüstsubstanzen
 O - 0,4 g/l Aktivsauerstoff bzw. äquivalente Mengen an Aktivchlor

Der pH-Wert der Behandlungsflotten kann je nach dem zu waschenden bzw. reinigenden Substrat im Bereich von 6 - 13, vorzugsweise 8,5 - 12 liegen.

Man sucht schon seit längerer Zeit nach einem brauchbaren Phosphatsubstitut, das nicht nur Calcium zu binden vermag, sondern sich auch im Abwasser biologisch abbauen lässt. Man hat daher die verschiedensten organischen Verbindungen als Phosphatsubstitute vorgeschlagen. Die erfindungsgemäße technische Lehre, für diesen Zweck wasserunlösliche, kationenaustauschende Aluminiumsilikate einzusetzen, ist daher eine völlige Abkehr von der Arbeitsrichtung der gesamten Fachwelt. Dabei ist es besonders überraschend, daß die wasserunlöslichen Aluminiumsilikate aus Textilien vollständig herausgespült werden. Der Einsatz der Aluminiumsilikate bewirkt in zweifacher Hinsicht eine Entlastung des

409844/0975

- 13 - N₂

Abwassers: die ins Abwasser gelangenden Mengen an Phosphor werden stark reduziert oder ganz eliminiert; außerdem benötigen die Aluminiumsilikate keinerlei Sauerstoff für den biologischen Abbau. Sie sind mineralischer Natur, setzen sich in Kläranlagen oder in natürlichen Gewässern allmählich ab und erfüllen somit die Idealforderungen an ein Phosphatsubstitut.

Aber auch wasch- und reinigungstechnisch haben sie gegenüber anderen, bereits vorgeschlagenen Phosphatsubstituten Vorteile: sie adsorbieren gefärbte Verunreinigungen und sparen somit chemisch wirkende Bleichmittel ein.

Die Erfindung betrifft weiterhin zur Durchführung des beanspruchten Verfahrens bestimmte Mittel, die Calcium bindende Substanzen enthalten. Diese sind dadurch gekennzeichnet, daß sie neben wenigstens einer waschend, bleichend oder reinigend wirkenden, anorganischen oder organischen Verbindung als Calcium bindende Verbindung die oben definierten Aluminiumsilikate enthalten. Darüber hinaus können in derartigen Mitteln sonstige übliche, meist in geringerer Menge anwesende Hilfs- und Zusatzstoffe vorhanden sein.

Der Aluminiumsilikatgehalt derartiger Mittel kann im Bereich von 5 - 95, vorzugsweise 15 - 60 % liegen.

Die erfindungsgemäßen Mittel können weiterhin Komplexbildner bzw. Fällungsmittel für Calcium enthalten, deren Wirkung, je nach der chemischen Natur des Mittels, vorzugsweise bei Gehalten von 2 - 15 %, zu erkennen ist.

Die Menge der in den erfindungsgemäßen Mitteln vorhandenen anorganischen Phosphate und/oder organischen Phosphorverbindungen sollte nicht größer sein als einem Gesamt-P-Gehalt des Mittels von 6 %, vorzugsweise von 3 %, entspricht.

Alle diese Prozentangaben sind Gewichtsprozente; sie beziehen sich auf die wasserfreie Aktivsubstanz (= AS).

409844/0975

Zu den waschend, bleichend oder reinigend wirkenden, in den Wasch- oder Reinigungsmitteln enthaltenen Verbindungen gehören z.B. Tenside, tensidartige oder nicht tensidartige Schaumstabilisatoren oder -inhibitoren, Textilweichmacher, neutral oder alkalisch reagierende Gerüstsubstanzen, chemisch wirkende Bleichmittel sowie Stabilisatoren und/oder Aktivatoren für diese. Sonstige, meist in geringerer Menge anwesende Hilfs- und Zusatzstoffe sind z.B. Korrosionsinhibitoren, antimikrobielle Substanzen, Schmutzträger, Enzyme, Aufheller, Farb- und Duftstoffe usw..

Die Zusammensetzung typischer, bei Temperaturen im Bereich von 50 - 100° C anzuwendender Textilwaschmittel liegt im Bereich folgender Rezeptur:

- 5 - 30 % anionische und/oder nichtionische und/oder zwitterionische Tenside
- 5 - 70 % Aluminiumsilikate (bezogen auf AS)
- 2 - 45 % Komplexbildner für Calcium
- 0 - 50 % zur Komplexbildung nicht befähigte Waschalkalien (= alkalische Gerüstsubstanzen)
- 0 - 50 % Bleichmittel sowie sonstige, meist in geringerer Menge in Textilwaschmitteln vorhandene Zusatzstoffe.

Es folgt nunmehr eine Aufzählung der zum Einsatz in den erfundungsgemäßen Mitteln geeigneten Substanzen.

- 15 - Nq

Die Tenside enthalten im Molekül wenigstens einen hydrophoben organischen Rest und eine wasserlöslich machende anionische, zwitterionische oder nichtionische Gruppe. Bei dem hydrophoben Rest handelt es sich meist um einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 - 26, vorzugsweise 10 - 22 und insbesondere 12 - 18 C-Atomen oder um einen alkylaromatischen Rest mit 6 - 18, vorzugsweise 8 - 16 aliphatischen C-Atomen.

Als anionische Tenside sind z.B. Seifen aus natürlichen oder synthetischen, vorzugsweise gesättigten Fettsäuren, gegebenenfalls auch aus Harz- oder Naphthensäuren brauchbar. Geeignete synthetische anionische Tenside sind solche vom Typ der Sulfonate, Sulfate und der synthetischen Carboxylate.

Als Tenside vom Sulfonattyp kommen Alkylbenzolsulfonate (C_{9-15} -Alkyl), Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Weiter eignen sich Alkansulfonate, die aus Alkanen durch Sulfochlorierung oder Sulfoxydation und anschließende Hydrolyse bzw. Neutralisation bzw. durch Bisulfitaddition an Olefine erhältlich sind. Weitere brauchbare Tenside vom Sulfonattyp sind die Ester von α -Sulfofettsäuren, z.B. die α -Sulfonsäuren aus hydrierten Methyl- oder Äthylestern der Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäure.

Geeignete Tenside vom Sulfattyp sind die Schwefelsäuremonoester primärer Alkohole (z.B. aus Kokosfettalkoholen, Talgfettalkoholen oder Oleylalkohol) und diejenigen sekundärer Alkohole. Weiterhin eignen sich sulfatierte Fettsäurealkanolamide, Fettsäuremonoglyceride oder Umsetzungsprodukte von 1 - 4 Mol Äthylenoxid mit primären oder sekundären Fettalkoholen oder Alkylphenolen.

Weitere geeignete anionische Tenside sind die Fettsäureester bzw. -amide von Hydroxy- oder Amino-carbonsäuren bzw. -sulfonsäuren, wie z.B. die Fettsäuresarcoside, -glykolate, -lactate, -tauride oder -isäthionate.

Die anionischen Tenside können in Form ihrer Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triäthanolamin vorliegen.

Als nichtionische Tenside sind Anlagerungsprodukte von 4 - 40, vorzugsweise 4 - 20 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Fettalkohol, Alkylphenol, Fettsäure, Fettamin, Fettsäureamid oder Alkan-sulfonamid verwendbar. Besonders wichtig sind die Anlagerungsprodukte von 5 - 16 Mol Äthylenoxid an Kokos- oder Talgfett-alkohole, an Oleylalkohol oder an sekundäre Alkohole mit 8 - 18, vorzugsweise 12 - 18 C-Atomen, sowie an Mono- oder Dialkylphenole mit 6 - 14 C-Atomen in den Alkylresten. Neben diesen wasserlöslichen Nonionics sind aber auch nicht bzw. nicht vollständig wasserlösliche Polyglykoläther mit 1 - 4 Äthylenglykolätherresten im Molekül von Interesse, insbesondere wenn sie zusammen mit wasserlöslichen nichtionischen oder anionischen Tensiden eingesetzt werden.

Weiterhin sind als nichtionische Tenside die wasserlöslichen, 20 - 250 Äthylenglykoläthergruppen und 10 - 100 Propylenglykoläthergruppen enthaltenden Anlagerungsprodukte von Äthylenoxid an Polypropylenglykol (= Pluronics [®]), Alkylendiamin-poly-propylenglykol (= Tetrosomics [®]) und Alkylpolypropylenglykole mit 1 - 10 C-Atomen in der Alkylkette brauchbar, in denen die Polypropylenglykolkette als hydrophober Rest fungiert.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide oder Sulfioxide sind verwendbar.

Ebenfalls geeignet als nichttensidartige Schauminhibitoren sind wasserunlösliche organische Verbindungen wie Paraffine oder Halogenparaffine mit Schmelzpunkten unterhalb von 100 °C, aliphatische C₁₈- bis C₄₀-Ketone sowie aliphatische Carbonsäureester, die im Säure- oder im Alkoholrest, gegebenenfalls auch in jedem dieser beiden Reste, wenigstens 18 C-Atome enthalten (z.B. Triglyceride oder Fettsäurefettalkoholester); sie lassen sich vor allem bei Kombinationen von Tensiden des Sulfat- und/oder Sulfonattyps mit Seifen zum Dämpfen des Schaumes verwenden.

Besonders schwach schäumende Nonionics, die sowohl allein als auch in Kombination mit anionischen, zwitterionischen und nichtionischen Tensiden eingesetzt werden können und das Schäumvermögen stark schäumender Tenside herabsetzen, sind die Anlagerungsprodukte von Propylenoxid an die bereits genannten kapillaraktiven Polyäthylenglykoläther sowie die gleichfalls schon beschriebenen Anlagerungsprodukte von Äthylenoxid an Polypropylenglykole und an Alkylendiamin-polypropylenglykole bzw. an C₁₋₁₀-Alkyl-polypropylenglykole.

- 19 - Nu

HENKEL & CIE GMBH

S. 19 zur Patentanmeldung D 4642/4787/4819

Als Gerüstsubstanzen eignen sich schwach sauer, neutral oder alkalisch reagierende anorganische oder organische Salze.

Erfindungsgemäß brauchbare, schwach sauer, neutral oder alkalisch reagierende Salze sind beispielsweise die Bicarbonate, Carbonate, Borate oder Silikate der Alkalien, Alkalisulfate sowie die Alkalosalze von organischen, nicht kapillaraktiven, 1 - 8 C-Atome enthaltenden Sulfonsäuren, Carbonsäuren und Sulfocarbonsäuren. Hierzu gehören beispielsweise wasserlösliche Salze der Benzol-, Toluol- oder Xylolsulfonsäure, wasserlösliche Salze der Sulfoessigsäure, Sulfobenzoesäure oder von Sulfodicarbonsäuren.

Die eingangs als Komplexbildner bzw. Fällungsmittel für Calcium genannten Verbindungen sind durchweg als Gerüstsubstanzen brauchbar; sie können daher in den erfindungsgemäßen Mitteln auch in größeren Mengen vorhanden sein, als es zur Erfüllung ihrer Funktion als Komplexbildner bzw. Fällungsmittel für Calcium notwendig ist.

Die Bestandteile der bevorzugt als Textilwaschmittel bzw. als Haushaltreinigungsmittel einzusetzenden Produkte, insbesondere die Gerüstsubstanzen, werden meist so ausgewählt, daß die Präparate neutral bis kräftig alkalisch reagieren, so daß der pH-Wert einer 1%igen Lösung des Präparates meist im Bereich von 7 - 12 liegt. Dabei haben z.B. Feinwaschmittel meist neutrale bis schwach alkalische Reaktion (pH-Wert = 7 - 9,5), während Einweich-, Vorwasch- und Kochwaschmittel stärker alkalisch (pH-Wert = 9,5 - 12, vorzugsweise 10 - 11,5) eingestellt sind. Werden für spezielle Reinigungszwecke höhere pH-Werte benötigt, so lassen sich diese durch Verwendung von Alkalisilikaten geeigneter $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ -Verhältnisse oder von Ätzalkalien leicht einstellen.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat ($NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3 H_2O$) und das -monohydrat ($NaBO_2 \cdot H_2O_2$) besondere Bedeutung. Es sind aber auch andere H_2O_2 liefernde Borate brauchbar, z.B. der Perborax $Na_2B_4O_7 \cdot 4 H_2O_2$. Diese Verbindungen können teilweise oder vollständig durch andere Aktivsauerstoffträger, insbesondere durch Peroxyhydrate, wie Peroxycarbonate ($Na_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O_2$), Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate, Harnstoff- H_2O_2 - oder Melamin- H_2O_2 -Verbindungen sowie durch H_2O_2 liefernde persaure Salze, wie z.B. Caroate ($KHSO_5$), Perbenzoate oder Peroxyphthalate ersetzt werden.

Es empfiehlt sich, übliche wasserlösliche und/oder wasserunlösliche Stabilisatoren für die Peroxyverbindungen zusammen mit diesen in Mengen von 0,25 - 10 Gew.-% einzuarbeiten. Als wasserunlösliche Stabilisatoren, die z.B. 1 - 8, vorzugsweise 2 - 7 % vom Gewicht des gesamten Präparats ausmachen, eignen sich die meist durch Fällung aus wäßrigen Lösungen erhaltenen Magnesiumsilikate $MgO : SiO_2 = 4 : 1$ bis $1 : 4$, vorzugsweise $2 : 1$ bis $1 : 2$ und insbesondere $1 : 1$. An deren Stelle sind andere Erdalkalimetall-, Cadmium- oder Zinnsilikate entsprechender Zusammensetzung brauchbar. Auch wasserhaltige Oxide des Zinns sind als Stabilisatoren geeignet. Wasserlösliche Stabilisatoren, die zusammen mit wasserunlöslichen vorhanden sein können, sind die organischen Komplexbildner, deren Menge 0,25 - 5, vorzugsweise 0,5 - 2,5 % vom Gewicht des gesamten Präparats ausmachen kann.

Um beim Waschen bereits bei Temperaturen unterhalb $80^{\circ}C$, insbesondere im Bereich von $60 - 40^{\circ}C$ eine befriedigende Bleichwirkung zu erreichen, werden bevorzugt aktivatorhaltige Bleichkomponenten in die Präparate eingearbeitet.

Als Aktivatoren für in Wasser H_2O_2 liefernde Perverbindungen dienen bestimmte, mit diesem H_2O_2 organische Persäuren bildende N-Acyl-, O-Acyl-Verbindungen, insbesondere Acetyl-, Propionyl- oder Benzoylverbindungen, sowie Kohlensäure- bzw. Pyrokohlensäureester. Brauchbare Verbindungen sind unter anderen: N-diacylierte und N,N'-tetraacylierte Amine wie z.B. N,N,N', N'-Tetraacetyl-methylendiamin bzw. -äthylendiamin, N,N-Diacetyl-anilin und N,N-Diacetyl-p-toluidin bzw. 1,3-diacylierten Hydantoine, Alkyl-N-sulfonyl-carbonamide, z.B. N-Methyl-N-mesyl-acetamid, N-Methyl-N-mesyl-benzamid, N-Methyl-N-mesyl-p-nitrobenzamid, und N-Methyl-N-mesyl-p-methoxybenzamid, N-acylierte cyclische Hydrazide, acylierte Triazole oder Urazole wie z.B. das Monoacetylmalcinsäurehydrazid, O,N,N-trisubstituierte Hydroxylamine wie z.B. O-Benzoyl-N,N-succinyl-hydroxylamin, O-Acetyl-N,N-succinyl-hydroxylamin, O-p-Methoxybenzoyl-N,N-succinyl-hydroxylamin, O-p-Nitrobenzoyl-N,N-succinylhydroxylamin und O,N,N-Triacetyl-hydroxylamin, N,N'-Diacyl-sulfuryl-amide, wie z.B. N,N'-Dimethyl-N,N'-diacetyl-sulfurylamin, und N,N'-Diäthyl-N,N'-dipropionyl-sulfurylamin, Triacylcyanurate, z.B. Triacetyl- oder Tribenzoylcyanurat, Carbonsäureanhydride, z.B. Benzoesäureanhydrid, m-Chlorbenzoesäureanhydrid, Phthal-säureanhydrid, 4-Chlorphthalsäureanhydrid, Zuckerester, wie z.B. Glucosepentaacetat, 1,3-Diacyl-4,5-diacyloxy-imidazolidine, beispielsweise die Verbindungen 1,3-Diformyl-4,5-diacetoxy-imidazolidin, 1,3-Diacetyl-4,5-diacetoxy-imidazolidin, 1,3-Diacetyl-4,5-dipropionyloxy-imidazolidin, acylierte Glykourile, wie z.B. Tetrapropionylglykouril oder Diacetyl-dibenzoyl-glykouril, diacylierte 2,5-Diketopiperazine, wie z.B. 1,4-Diacetyl-2,5-diketopiperazin, 1,4-Dipropionyl-2,5-diketopiperazin, 1,4-Dipropionyl-3,6-dimethyl-2,5-diketopiperazin, Acetylierungs- bzw. Benzoylierungsprodukte von Propylendiharnstoff bzw. 2,2-Dimethyl-propylendiharnstoff (2,4,6,8-Tetraaza-bicyclo-(3,3,1)-nonan-3,7-dion bzw. dessen 9,9-Dimethyl-derivat), Natriumsalze der p-(Äthoxycarbonyloxy)-benzoesäure und p-(Propoxycarbonyloxy)-benzolsulfonsäure.

Die als Bleichmittel dienenden Aktivchlorverbindungen können anorganischer oder organischer Natur sein.

Zu den anorganischen Aktivchlorverbindungen gehören Alkali-hypochlorite, die insbesondere in Form ihrer Mischsalze bzw. Anlagerungsverbindungen an Orthophosphate oder an kondensierte Phosphate wie beispielsweise an Pyro- und Poly-phosphate oder an Alkalisilikate verwandt werden können. Enthalten die Wasch- und Waschhilfsmittel Monopersulfate und Chloride, so bildet sich in wässriger Lösung Aktiv-chlor.

Als organische Aktivchlorverbindungen kommen insbesondere die N-Chlorverbindungen infrage, bei denen ein oder zwei Chloratome an ein Stickstoffatom gebunden sind, wobei vor-zugsweise die dritte Valenz der Stickstoffatome an eine negative Gruppe führt, insbesondere an eine CO- oder SO₂-Gruppe. Zu diesen Verbindungen gehören Dichlor- und Tri-chlorcyanursäure bzw. deren Salze, chlorierte Alkylguanide oder Alkylbiguanide, chlorierte Hydantoine und chlorierte Melamine.

In den erfindungsgemäßen Präparaten können weiterhin Schmutz-träger enthalten sein, die den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert halten und so das Vergrauen verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist orga-nischer Natur geeignet, wie beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Äther-carbonsäuren oder Äthersulfonsäuren der Stärke oder der Cellu-lose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthal-tende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die oben genannten Stärkeprodukte verwenden, wie z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar.

409844/0975

- 23 - N6

Die einzusetzenden Enzympräparate sind meist ein Gemisch von Enzymen mit verschiedener Wirkung, z.B. von Proteasen, Carbohydrasen, Esterasen, Lipasen, Oxidoreduktasen, Katalasen, Peroxidasen, Ureasen, Isomerasen, Lyasen, Transferasen, Desmolasen oder Nukleasen. Von besonderem Interesse sind die aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis* oder *Streptomyces griseus* gewonnenen Enzyme, insbesondere Proteasen oder Amylasen, die gegenüber Alkali, Perverbindungen und anionischen Tensiden relativ beständig und bei Temperaturen bis zu 70° C noch wirksam sind.

Enzympräparate werden von den Herstellern meist als wässrige Lösungen der Wirkstoffe oder als Pulver, Granulate bzw. als kaltzerstäubte Produkte in den Handel gebracht. Sie enthalten als Verschnittmittel vielfach Natriumsulfat, Natriumchlorid, Alkaliortho-, Pyro- oder Polyphosphate, insbesondere Tripolyphosphat. Besonderen Wert legt man auf staubfreie Präparate; man erhält sie in an sich bekannter Weise durch Einarbeiten von ölichen oder pastenförmigen Nonionics bzw. durch Granulieren mit Hilfe von Schmelzen kristallwasserhaltiger Salze im eigenen Kristallwasser.

Es können Enzyme eingearbeitet werden, die für eine bestimmte Schmutzart spezifisch sind, beispielsweise Proteasen oder Amylasen oder Lipasen; bevorzugt verwendet man Kombinationen aus Enzymen verschiedener Wirkung, insbesondere Kombinationen aus Proteasen und Amylasen. Nq

Die Waschmittel können als optische Aufheller für Baumwolle insbesondere Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazin-6-yl-amino)-stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholinogruppe eine Diäthanolamino-gruppe, eine Methylaminogruppe oder eine 2-Methoxyäthylamino-gruppe tragen. Als Aufheller für Polyamidfasern kommen solche vom Typ der 1,3-Diaryl-2-pyrazoline in Frage, beispielsweise die Verbindung 1-(p-Sulfamoylphenyl)-3-(p-chlorphenyl)-2-pyrazolin sowie gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Sulfamoylgruppe z.B. die Methoxycarbonyl-, 2-Methoxy-äthoxycarbonyl-, die Acetylamino- oder die Vinylsulfonylgruppe tragen. Brauchbare Polyamidaufheller sind ferner die substituierten Aminocumarine, z.B. das 4-Methyl-7-dimethylamino- oder das 4-Methyl-7-diäthylaminocumarin. Weiterhin sind als Polyamidaufheller die Verbindungen 1-(2-Benzimidazolyl)-2-(1-hydroxyäthyl-2-benzimidazolyl)-äthylen und 1-Äthyl-3-phenyl-7-diäthylamino-carostyryl brauchbar. Als Aufheller für Polyester- und Polyamidfasern sind die Verbindungen 2,5-Di-(2-benzoxazolyl)-thiophen, 2-(2-Benzoxazolyl)-naphtho[2,3-b]-thiophen und 1,2-Di-(5-methyl-2-benzoxazolyl)-äthylen geeignet. Weiterhin können Aufheller vom Typ des substituierten 4,4'-Distyryl-diphenyls anwesend sein; z.B. die Verbindung 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyl. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

- 25 - Na

Von besonderem praktischem Interesse sind erfindungsgemäße Mittel von pulveriger bis körniger Beschaffenheit, die nach allen in der Technik bekannten Verfahren hergestellt werden können.

So lassen sich z.B. die pulverigen Aluminiumsilikate in einfacher Weise mit den anderen Komponenten der Waschmittel vermischen, wobei ölige oder pastenförmige Produkte, wie z.B. Nonionics, auf das Pulver aufgesprüht werden. Eine andere Herstellungsmöglichkeit besteht in dem Einarbeiten der pulverigen Aluminiumsilikate in die anderen, als wässriger Brei vorliegenden Bestandteile des Mittels, der dann durch Kristallisationsvorgänge oder durch Trocknen des Wassers in der Hitze in ein Pulver überführt wird. Nach dem Heißtrocknen, z.B. auf Walzen oder in Zerstäubungstürmen, lassen sich dann hitze- und feuchtigkeitsempfindliche Bestandteile einarbeiten, wie z.B. Bleichkomponenten und Aktivatoren für diese, Enzyme, antimikrobielle Substanzen usw..

- 26 - Ma

409844/0975

Beispiele

Es wird zunächst die Herstellung der zu verwendenden, fertiggebildeten Aluminiumsilikate beschrieben, wofür hier kein Schutz begeht wird.

In einem Gefäß von 15 l Inhalt wurde die mit entionisiertem Wasser verdünnte Aluminatlösung unter starkem Rühren mit der Silikatlösung versetzt. Beide Lösungen hatten Raumtemperatur. Es bildete sich unter exothermer Reaktion als Primärfällungsprodukt ein röntgenamorphes Natriumaluminumsilikat. Nach 10 Minuten langem kräftigem Rühren wurde die Suspension des Fällungsproduktes in einen Kristallisationsbehälter überführt, wo sie einige Zeit bei erhöhter Temperatur zum Zwecke der Kristallisation verblieb. Nach Absaugen der Lauge vom Kristallbrei und Nachwaschen mit entionisiertem Wasser, bis das ablaufende Waschwasser einen pH-Wert von ca. 10 aufwies, wurde der Filterrückstand getrocknet. Sofern man von dieser allgemeinen Herstellungsvorschrift abwich, ist dies im speziellen Teil ausdrücklich erwähnt. So benutzte man z.B. in einigen Fällen für die anwendungstechnischen Versuche die homogenisierte, nicht kristallisierte Suspension des Fällungsproduktes bzw. den Kristallbrei. Die Wassergehalte wurden durch einstündiges Erhitzen der Produkte auf 800° C bestimmt.

Bei der Herstellung mikrokristalliner Aluminiumsilikate, durch den Zusatz "m" gekennzeichnet, wurde mit entionisiertem Wasser verdünnte Aluminatlösung mit der Silikatlösung versetzt und mit einem hochtourigen Intensivrührer (10 000 U/min; Fabrikat "Ultraturrax" der Firma Janke und Kunkel IKA-Werk, Staufen/Breisgau/Bundesrepublik Deutschland) behandelt. Nach 10 Minuten langem kräftigem Rühren wurde die Suspension des amorphen Fällungsproduktes in einen Kristallisationsbehälter überführt, wo die Ausbildung großer Kristalle durch Rühren der Suspension verhindert wurde. Nach Absaugen der Lauge

vom Kristallbrei und Nachwaschen mit entionisiertem Wasser, bis das ablaufende Waschwasser einen pH-Wert von ca 10 aufwies, wurde der Filterrückstand getrocknet, dann in einer Kugelmühle gemahlen und in einem Fliehkraftsichter (Mikroplex-Windsichter der Firma Alpine, Augsburg, Bundesrepublik Deutschland) in zwei Fraktionen getrennt, von denen die feinere keine Anteile oberhalb 10 μ enthielt. Die Korngrößenverteilung wurde mit Hilfe einer Sedimentationswaage bestimmt.

Der Kristallisationsgrad eines Aluminiumsilikates lässt sich aus der Intensität der Interferenzlinien eines Röntgenbeugungsdiagrammes des jeweiligen Produktes im Vergleich zu den entsprechenden Diagrammen von röntgenamorphen bzw. voll durchkristallisierten Produkten bestimmen.

Alle %-Angaben sind Gewichtsprozente.

Das Calciumbindevermögen der Aluminiumsilikate wurde in folgender Weise bestimmt:

1 l einer wässrigen, 0,594 g CaCl_2 (= 300 mg $\text{CaO}/1 = 30^\circ \text{ dH}$) enthaltenden und mit verdünnter NaOH auf einen pH-Wert von 10 eingestellten Lösung wird mit 1 g Aluminiumsilikat versetzt (auf AS bezogen). Dann wird die Suspension 15' lang bei einer Temperatur von 22° C ($\pm 2^\circ \text{ C}$) kräftig gerührt. Nach Abfiltrieren des Aluminiumsilikates bestimmt man die Resthärte x des Filtrates. Daraus errechnet sich das Calciumbindevermögen in mg $\text{CaO}/\text{g AS}$ nach der Formel: $(30 - x) \cdot 10$.

Bestimmt man das Calciumbindevermögen bei höheren Temperaturen, z.B. bei 60° C , so findet man durchweg bessere Werte als bei 22° C . Dieser Umstand zeichnet die Aluminiumsilikate gegenüber den meisten der bisher zur Verwendung in Waschmitteln vorgeschlagenen löslichen Komplexbildnern aus und stellt bei ihrer Verwendung einen besonderen technischen Fortschritt dar.

Herstellungsbedingungen für das Aluminiumsilikat I:

Fällung: 2,985 kg Aluminatlösung der Zusammensetzung:

17,7 % Na_2O , 15,8 % Al_2O_3 ,
66,6 % H_2O

0,15 kg Ätznatron

9,420 kg Wasser

2,445 kg einer aus handelsüblichem Wasser-
glas und leicht alkalilöslicher
Kieselsäure frisch hergestellten,
25,8 %igen Natriumsilikatlösung
der Zusammensetzung 1 Na_2O . 6,0
 SiO_2

Kristallisation: 24 Stunden bei 80°C

Trocknung: 24 Stunden bei 100°C

Zusammensetzung: $0,9 \text{Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,04 \text{SiO}_2 \cdot 4,3 \text{H}_2\text{O}$
(= 21,6 % H_2O)

Kristallisationsgrad: voll kristallin

Calciumbindevermögen: 150 mg CaO/g AS

Trocknet man das so erhaltene Produkt 1 Stunde lang bei 400°C
nach, so erhält man ein Aluminiumsilikat Ia der Zusammensetzung:

$0,9 \text{Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,04 \text{SiO}_2 \cdot 2,0 \text{H}_2\text{O}$, (= 11,4 % H_2O)

das sich gleichfalls für die erfindungsgemäßen Zwecke eignet.

HENKEL & CIE GMBH

Serie 26 zur Patentanmeldung

D 4642/4787/4819

Herstellungsbedingungen für das Aluminiumsilikat II:

Fällung: 2,115 kg Aluminatlösung der Zusammensetzung:
 17,7 % Na_2O , 15,8 % Al_2O_3 ,
 66,5 % H_2O
 0,585 kg Ätznatron
 9,615 kg Wasser
 2,685 kg einer 25,8 %igen Natriumsilikat-
 lösung der Zusammensetzung 1 Na_2O .
 6 SiO_2 (hergestellt wie unter I
 angegeben)

Kristallisation: 24 Stunden bei 80°C
 Trocknung: 24 Stunden bei 100°C und 20 Torr
 Zusammensetzung: 0,8 Na_2O · 1 Al_2O_3 · 2,655 SiO_2 · 5,2 H_2O
 Kristallisationsgrad: voll kristallin
 Calciumbindevermögen: 120 mg CaO/g AS

Auch dieses Produkt lässt sich durch Nachtrocknen (1 Stunde bei
 400°C) bis zur Zusammensetzung:



entwässern; dieses Entwässerungsprodukt IIa ist für die erfin-
 dungsgemäßen Zwecke gleichfalls brauchbar.

2412837

30.

HENKEL & CIE GMBH

Seite 29 zur Patentanmeldung D 4642/4787/4819

Die Aluminiumsilikate I und II zeigen im Röntgenbeugungsdiagramm folgende Interferenzlinien:

d-Werte, aufgenommen mit Cu-K_α-Strahlung in Å

I	II
-	14,4
12,4	-
-	8,8
8,6	-
7,0	-
-	4,4 (+)
4,1 (+)	-
-	3,8 (+)
3,68 (+)	-
3,38 (+)	-
3,26 (+)	-
2,96 (+)	-
-	2,88 (+)
-	2,79 (+)
2,73 (+)	-
-	2,66 (+)
2,60 (+)	-

Es ist durchaus möglich, daß im Röntgenbeugungsdiagramm nicht alle diese Interferenzlinien auftreten, insbesondere wenn die Aluminiumsilikate nicht voll durchkristallisiert sind. Daher wurden die für die Charakterisierung dieser Typen wichtigsten d-Werte mit einem "(+)" gekennzeichnet.

- 30 - N₄

409844/0975

Herstellungsbedingungen für das Aluminiumsilikat III:

Fällung: 2,985 kg Aluminatlösung der Zusammensetzung:

17,7 % Na_2O , 15,8 % Al_2O_3 ,
66,5 % H_2O

0,150 kg Ätznatron, 9,420 kg Wasser,
2,445 kg einer 25,8 %igen Natriumsilikatlös-
ung der Zusammensetzung:

1 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 6 \text{SiO}_2$ (hergestellt wie
unter I angegeben)

Kristallisation: entfällt

Trocknung: 24 Stunden bei 25° C und 20. Torr

Zusammensetzung: 0,9 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,04 \text{SiO}_2 \cdot 47 \text{H}_2\text{O}$

Kristallisationsgrad: röntgenamorph

Calciumbindevermögen: 160 mg CaO/g AS

Herstellungsbedingungen für das Aluminiumsilikat IV:

Fällung: 2,985 kg Aluminatlösung der Zusammensetzung:

17,7 % Na_2O , 15,8 % Al_2O_3 ,
66,5 % H_2O

0,150 kg Ätznatron, 9/2 kg Wasser

2,445 kg einer 25,8 %igen Natriumsilikat-
lösung der Zusammensetzung:

1 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 6 \text{SiO}_2$ (hergestellt wie
unter I angegeben)

Kristallisation: entfällt

Trocknung: 24 Stunden bei 100° C, dann 1 Stunde bei
400° C

Zusammensetzung: 0,9 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,04 \text{SiO}_2 \cdot 0,1 \text{H}_2\text{O}$

Kristallisationsgrad: röntgenamorph

Calciumbindevermögen: Durch das weitgehende Trocknen des amorphen
Niederschlages wurde das Calciumbindevermögen
auf 20 mg CaO/g AS erniedrigt; das Produkt
war für die erfindungsgemäßen Zwecke praktisch unbrauchbar.

409844/0975

Herstellungsbedingungen für das Aluminiumsilikat V:

Fällung: 4,17 kg festes Aluminat der Zusammensetzung: 38 % Na_2O , 62 % Al_2O_3
10,83 kg einer 34,9 %igen Natriumsilikatlösung der Zusammensetzung:
 $1 \text{Na}_2\text{O} \cdot 3,46 \text{SiO}_2$
entfällt
Kristallisation: Trocknung: 24 Stunden bei 100° C
Zusammensetzung: $1,5 \text{Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
Kristallisationsgrad: röntgenamorph
Calciumbindevermögen: 140 mg CaO/g AS

Herstellungsbedingungen für das Aluminiumsilikat VI:

Fällung: 8,37 kg Aluminatlösung der Zusammensetzung: 20,0 % Na_2O , 10,2 % Al_2O_3 , 69,8 % H_2O
0,09 kg Ätznatron
5,34 kg Wasser
1,20 kg mikrokristalline Kieselsäure (Aerosil R)
Kristallisation: entfällt
Trocknung: 24 Stunden bei 100° C
Zusammensetzung: $0,9 \text{Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,04 \text{SiO}_2 \cdot 6,7 \text{H}_2\text{O}$
Kristallisationsgrad: röntgenamorph
Calciumbindevermögen: 145 mg CaO/g AS

- 32 - Na

409844/0975

HENKEL & CIE GMBH

Seite 32 zur Patentanmeldung D 4642/4787/4819

Herstellungsbedingungen für das Aluminiumsilikat VII:

Füllung: 3,255 kg Aluminatlösung der Zusammensetzung: 17,7 % Na_2O , 15,8 % Al_2O_3 , 66,5 % H_2O

0,060 kg Ätznatron

9,465 kg Wasser

2,22 kg einer 34,9 %igen Natriumsilikatlösung der Zusammensetzung:

$1 \text{Na}_2\text{O} \cdot 3,46 \text{SiO}_2$

Kristallisation: entfällt

Trocknung: 24 Stunden bei 100° C

Zusammensetzung: $1 \text{Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ (= 6 % H_2O)

Kristallisationsgrad: röntgenamorph

Calciumbindevermögen: 150 mg CaO/g AS

Herstellungsbedingungen für das Aluminiumsilikat VIII:

Füllung: 2,115 kg Aluminatlösung der Zusammensetzung: 17,7 % Na_2O , 15,8 % Al_2O_3 , 66,5 % H_2O

0,585 kg Ätznatron

9,615 kg Wasser

2,685 kg einer 25,8 %igen Natriumsilikatlösung der Zusammensetzung:

$1 \text{Na}_2\text{O} \cdot 6 \text{SiO}_2$

Kristallisation: entfällt

Trocknung: 24 Stunden bei 100° C

Zusammensetzung: $0,8 \text{Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,65 \text{SiO}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Kristallisationsgrad: röntgenamorph

Calciumbindevermögen: 60 mg CaO/g AS

- 33 - Ma

409844/0975

HENKEL & CIE GMBH

Schein 23 zur Patentanmeldung D 4642/4787/4819

Herstellungsbedingungen für das Aluminiumsilikat IX:

Fällung: 3,41 kg Aluminatlösung der Zusammensetzung: 21,4 % H_2O , 15,4 % Al_2O_3 , 63,2 % H_2O
 10,46 kg Wasser
 1,13 kg einer 34,9 %igen Natriumsilikatlösung der Zusammensetzung:
 $1 \text{Na}_2\text{O} \cdot 3,46 \text{SiO}_2$

Kristallisation: entfällt

Trocknung: 24 Stunden bei 100° C

Zusammensetzung: 1 Na_2O · 1 Al_2O_3 · 1 SiO_2 · 1,4 H_2O

Kristallisationsgrad: röntgenamorph

Calciumbindevermögen: 120 mg CaO/g AS

Herstellungsbedingungen für das Aluminiumsilikat X:

Fällung: 2,835 kg Aluminatlösung der Zusammensetzung: 14,2 % Na_2O , 17,2 % Al_2O_3 , 68,6 % H_2O
 6,93 kg Wasser
 5,235 kg einer 34,9 %igen Natriumsilikatlösung der Zusammensetzung:
 $1 \text{Na}_2\text{O} \cdot 3,46 \text{SiO}_2$

Kristallisation: entfällt

Trocknung: 24 Stunden bei 100° C

Zusammensetzung: 1 Na_2O · 1 Al_2O_3 · 5 SiO_2 · 2,8 H_2O

Kristallisationsgrad: röntgenamorph

Calciumbindevermögen: 100 mg CaO/g AS

HENKEL & CIE GMEH

Seite 34 zur Patentansprüche D 4642/4787/4819

Herstellungsbedingungen für das Aluminiumsilikat XI:

Fällung: 2,86 kg Aluminatlösung der Zusammensetzung:

$$13,8 \% \text{ Na}_2\text{O}, 16,7 \% \text{ Al}_2\text{O}_3,$$

$$69,5 \% \text{ H}_2\text{O}$$

6,01 kg Wasser

6,13 kg einer 34,9 %igen Natriumsilikat-
lösung der Zusammensetzung:
$$1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 3,46 \text{ SiO}_2$$

Kristallisation: entfällt

Trocknung: 24 Stunden bei 100° C

Zusammensetzung: ca. 1 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{ SiO}_2 \cdot 3,2 \text{ H}_2\text{O}$

Kristallisationsgrad: röntgenamorph

Calciumbindevermögen: 60 mg CaO/g AS

Herstellungsbedingungen für das Aluminiumsilikat XII:

Fällung: 2,01 kg Aluminatlösung der Zusammensetzung:

$$20,0 \% \text{ Na}_2\text{O}, 10,2 \% \text{ Al}_2\text{O}_3,$$

$$69,8 \% \text{ H}_2\text{O}$$

1,395 kg Ätznatron

9,405 kg Wasser

2,19 kg einer 25,8 %igen Natriumsilikat-
lösung der Zusammensetzung:
$$1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 6 \text{ SiO}_2 \text{ (hergestellt wie
unter I angegeben)}$$

Kristallisation: 24 Stunden bei 80° C

Trocknung: 24 Stunden bei 100° C

Zusammensetzung: 0,9 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$

Kristallisationsgrad: voll kristallin

Calciumbindevermögen: 160 mg CaO/g AS

HENKEL & CIE GMBH

Seite 38 zur Patentanmeldung D 4642/4787/4819

Herstellungsbedingungen für das Aluminiumsilikat XIII:

Fällung: 2,985 kg Aluminatlösung der Zusammensetzung:

17,7 % Na_2O , 15,8 % Al_2O_3 ,
66,5 % H_2O

0,150 kg Ätznatron

9,420 kg Wasser

2,445 kg einer 25,8 %igen Natriumsilikat-
lösung der Zusammensetzung:1 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 6 \text{SiO}_2$ (hergestellt wie
unter I angegeben)

Kristallisation: 24 Stunden bei 80° C

Zur Herstellung des Kalium-aluminumsilikates wurde die Lauge
abgesaugt, der Rückstand mit Wasser gewaschen und in einer wäß-
rigen, KCl enthaltenden Lösung aufgeschlämmt. Nach 30' langem
Erhitzen auf 80 - 90° C wurde abfiltriert und gewaschen.

Trocknung: 24 Stunden bei 100° C

Zusammensetzung: 0,28 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,62 \text{K}_2\text{O} \cdot 1 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,04 \text{SiO}_2$.
4,3 H_2O

Kristallisationsgrad: voll kristallin

Calciumbindevermögen: 170 mg CaO/g AS

- 36 - Na

Herstellungsbedingungen für das Aluminiumsilikat XIV:

Fällung: 8,450 kg Aluminatlösung der Zusammensetzung:

 $11,3\% \text{Na}_2\text{O}$, $18,7\% \text{Al}_2\text{O}_3$,
 $70,0\% \text{H}_2\text{O}$ 6,550 kg einer 34,9 %igen Natriumsilikat-
lösung der Zusammensetzung: $1 \text{Na}_2\text{O} \cdot 3,46 \text{SiO}_2$

Kristallisation: entfällt

Trocknung: entfällt

Zusammensetzung: $1,5 \text{Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$

Kristallisationsgrad: röntgenamorph

Calciumbindevermögen: 120 mg CaO/g AS

Herstellungsbedingungen für das Aluminiumsilikat XV:

Fällung: wie beim Aluminiumsilikat XIV

Kristallisation: 24 Stunden bei 80°C

Trocknung: entfällt

Zusammensetzung: $1,5 \text{Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$

Kristallisationsgrad: voll kristallin

Calciumbindevermögen: 170 mg CaO/g AS

- 37 - Na

409844/0975

Herstellungsbedingungen für das Borsilikat XVI:

Fällung: 3,20 kg Boratlösung der Zusammensetzung:

19,7 % Na_2O , 19,7 % B_2O_3 ,

60,6 % H_2O

9,55 kg Wasser

2,25 kg einer 34,5 %igen Natriumsilikat-
lösung der Zusammensetzung:

1 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,46 \text{ SiO}_2$

Kristallisation: 24 Stunden bei 80°C

Trocknung: 24 Stunden bei 100°C und 20 Torr

Zusammensetzung: 1,5 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$

Kristallisationsgrad: vorwiegend kristallin

Calciumbindevermögen: 120 mg CaO/g AS

Die Primärteilchengrößen der hier beschriebenen Aluminium-
bzw. Borsilikate I - XVI lagen im Bereich von 10 - 45 μ .

Herstellungsbedingungen für das Aluminiumsilikat IIm:

Fällung: wie beim Alumuniumsilikat I

Kristallisation: 6 Stunden bei 90°C

Trocknung: 24 Stunden bei 100°C

Zusammensetzung: 0,9 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,04 \text{ SiO}_2 \cdot 4,3 \text{ H}_2\text{O}$
(= 21,6 % H_2O)

Kristallisationsgrad: voll kristallin

Calciumbindevermögen: 170 mg CaO/g AS

Herstellungsbedingungen für das Aluminiumsilikat IIIm:

Fällung: wie beim Aluminiumsilikat II

Kristallisation: 12 Stunden bei 90°C

Trocknung: 24 Stunden bei 100°C und 20 Torr

Zusammensetzung: 0,8 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,655 \text{ SiO}_2 \cdot 5,2 \text{ H}_2\text{O}$

Kristallisationsgrad: voll kristallin

Calciumbindevermögen: 145 mg CaO/g AS

Herstellungsbedingungen für das Aluminiumsilikat XIIIm:

Fällung: wie beim Aluminiumsilikat XII
 Kristallisation: 6 Stunden bei 90° C
 Trocknung: 24 Stunden bei 100° C
 Zusammensetzung: $0,9 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$
 Kristallisationsgrad: voll kristallin
 Calciumbindevermögen: 175 mg CaO/g AS

Herstellungsbedingungen für das Aluminiumsilikat XIIIIm:

Fällung: wie beim Aluminiumsilikat XIII
 Kristallisation: 6 Stunden bei 90° C
 Zur Herstellung des Kalium-aluminumsilikates wurde die Lauge abgesaugt, der Rückstand mit Wasser gewaschen und in einer wäßrigen, KCl enthaltenden Lösung aufgeschlämmt. Nach 30' langem Erhitzen auf 80 - 90° C wurde abfiltriert und gewaschen.
 Trocknung: 24 Stunden bei 100° C
 Zusammensetzung: $0,28 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0,62 \text{ K}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,04 \text{ SiO}_2 \cdot 4,3 \text{ H}_2\text{O}$
 Kristallisationsgrad: voll kristallin
 Calciumbindevermögen: 180 mg CaO/g AS

Herstellungsbedingungen für das Aluminiumsilikat XVm:

Fällung: wie beim Aluminiumsilikat XIV
 Kristallisation: 24 Stunden bei 80° C
 Trocknung: Der Filterkuchen wurde nicht getrocknet, sondern nach dem Auswaschen in Wasser aufgeschlämmt und in dieser Form für die anwendungstechnischen Untersuchungen benutzt.
 Zusammensetzung: $0,9 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$
 Kristallisationsgrad: voll kristallin
 Calciumbindevermögen: 170 mg CaO/g AS

Herstellungsbedingungen für das Aluminiumsilikat XVIII^m:

Fällung: wie beim Aluminiumsilikat XIV
 Kristallisation: 6 Stunden bei 90° C
 Trocknung: 24 Stunden bei 100° C
 Zusammensetzung: 0,9 Na₂O · 1 Al₂O₃ · 2 SiO₂ · 4,4 H₂O
 Kristallisationsgrad: voll kristallin
 Calciumbindevermögen: 172 mg CaO/g AS

Herstellungsbedingungen für das Aluminiumsilikat XIX^m:

Fällung: 2,96 kg Aluminatlösung der Zusammensetzung:
 17,7 % Na₂O, 15,8 % Al₂O₃,
 66 % H₂O
 0,51 kg Ätznatron
 8,45 kg Wasser
 3,00 kg einer handelsüblichen Natriumsili-
 katlösung der Zusammensetzung:
 8,0 % Na₂O, 26,9 % SiO₂, 65,1 % H₂O
 Kristallisation: 12 Stunden bei 90° C
 Trocknung: 12 Stunden bei 100° C
 Zusammensetzung: 0,93 Na₂O · 1 Al₂O₃ · 2,75 SiO₂ · 5,5 H₂O
 Kristallisationsgrad: voll kristallin
 Calciumbindevermögen: 125 mg CaO/g AS

Herstellungsbedingungen für das Aluminiumsilikat XX^m:

Fällung: 0,76 kg Aluminatlösung der Zusammensetzung:
 36,0 % Na₂O, 59,0 % Al₂O₃,
 5,0 % H₂O
 0,94 kg Ätznatron
 9,49 kg Wasser
 3,94 kg einer handelsüblichen Natriumsili-
 katlösung der Zusammensetzung:
 8,0 % Na₂O, 26,9 % SiO₂, 65,1 % H₂O
 Kristallisation: 12 Stunden bei 90° C
 Trocknung: 12 Stunden bei 100° C
 Zusammensetzung: 0,9 Na₂O · 1 Al₂O₃ · 3,1 SiO₂ · 5 H₂O
 Kristallisationsgrad: voll kristallin
 Calciumbindevermögen: 110 mg CaO/g AS

409844/0975

Die durch Sedimentationsanalyse bestimmte Teilchengrößenverteilung der oben beschriebenen mikrokristallinen Produkte I_m - XII_m und XVIII_m - XX_m lag in folgendem Bereich:

> 40 μ = 0 % Teilchengrößenmaximum = 3 - 6 μ
< 10 μ = 85 - 95 %
< 8 μ = 50 - 95 %

Die Teilchengrößenverteilung des Produktes XV_m lag in folgendem Bereich:

> 40 μ = 0 % Teilchengrößenmaximum = 1 - 3 μ
< 10 μ = 100 %
< 8 μ = 99 %

- 41 - N₄

Die in den Wasch- oder Waschhilfsmitteln der Beispiele enthaltenen salzartigen Bestandteile - salzartige Tenside, andere organische Salze sowie anorganische Salze - lagen als Natriumsalze vor, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes festgestellt wird. Dies gilt auch für die Fällungsverzögerer, die der Einfachheit halber mit dem Namen der entsprechenden Säuren bezeichnet sind. Die verwandten Bezeichnungen bzw. Abkürzungen bedeuten:

"ABS" das Salz einer durch Kondensieren von geradkettigen Olefinen mit Benzol und Sulfonieren des so entstandenen Alkylbenzols erhaltenen Alkylbenzolsulfinsäure mit 10 - 15, bevorzugt 11 - 13 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette,

"HPK-Sulfonat" ein aus hydriertem Palmkernfettsäuremethylester durch Sulfonieren mit SO_3 erhaltenes Sulfonat,

"OA + x EO" bzw. "TA + x EO" die Anlagerungsprodukte von Äthylenoxid (EO) an technischen Oleyalkohol (OA) bzw. an Talgfettalkohol (TA) (JZ = 0,5), wobei die Zahlenangaben für x die an 1 Mol Alkohol angelagerte molare Menge an Äthylenoxid kennzeichnen,

"NTA" bzw. "EDTA" die Salze der Nitrilotriessigsäure bzw. Äthylendiamintetraessigsäure,

"HEDP" das Salz der 1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure,

"DMDP" das Salz der Dimethylaminomethan-diphosphonsäure,

"CMC" das Salz der Carboxymethylcellulose.

Die erfindungsgemäß mit Aluminiumsilikaten erzielten Waschwirkungen wurden durch Waschversuche an Lappen aus nicht ausgerüsteter bzw. pflegeleicht (=knitterarm) ausgerüsteter Baumwolle bzw. an Mischgeweben aus Polyester und ausgerüster Baumwolle mit einer Testanschmutzung aus Ruß, Eisenoxid, Kaolin und Hautfett (Testgewebe hergestellt vom Wäschereiforschungsinstitut Krefeld) demonstriert.

Die Versuche wurden mit Leitungswasser von 16° dH teils im Launderometer, teils in einer handelsüblichen 4-kg-Trommelwaschmaschine (25 l Lauge) durchgeführt. Im Launderometer wurde jedes Gefäß mit 2 Testlappen von je 2,1 g und 2 nicht angeschmutzten Lappen des gleichen Materials von ebenfalls je 2,1 g Gewicht beschickt. Die Trommelwaschmaschine wurde mit 6 Testlappen von je 20×20 cm Größe und 3,8 kg nicht angeschmutztem Gewebe der gleichen Art beladen.

Die Aluminiumsilikatkonzentrationen der Behandlungsflotten beziehen sich - ebenso wie die Aluminiumsilikatgehalte von Waschmittelrezepturen - auf den wasserfreien Bestandteil des Produktes (bestimmt durch einstündiges Entwässern bei 800° C); dies gilt auch für die Verwendung von Suspensionen des röntgenamorphen Füllungsproduktes bzw. für den Kristallbrei.

Die bei den einzelnen Versuchen angegebenen Waschzeiten beziehen sich auf die Dauer der Behandlung bei der genannten Temperatur einschließlich der Aufheizzeiten. Zum Spülen wurde kaltes Leitungswasser benutzt.

Der Wäsche der Lappen im Launderometer folge ein viermaliges Spülen derselben mit Leitungswasser von je 30" Dauer; bei den in einer handelsüblichen Waschmaschine durchgeführten Versuchen war der Ablauf der Wasch- und Spülgänge durch die

Automatik des Waschprogrammes bestimmt, wie es für das jeweils gewaschene Textilmaterial vorgesehen war. Nach Trocknen und Bügeln der Textilien wurde deren Remissionswert in einem lichtelektrischen Photometer "Elrepho" der Firma Zeiss unter dem Filter 6 (Durchlässigkeitsmaximum bei 461 nm) gemessen. Die bei den Versuchen benutzten Testgewebe hatten im Anlieferungszustand einen Remissionswert von ca. 43.

Beispiel 1

Dieses Beispiel demonstriert die Waschwirkung verschiedener, erfindungsgemäß einzusetzender Aluminiumsilikate ohne Zusatz weiterer waschwirksamer Bestandteile.

Arbeitsbedingungen:

nicht ausgerüstete Baumwolle

10 g/l Aluminiumsilikat

Flottenverhältnis: 1 : 12

30' bei 90° C im Launderometer gewaschen

In je einem Parallelversuch wurde die Schmutzentfernung mit Wasser ohne jeden weiteren Zusatz bzw. unter Zusatz von 10 g/l Tripolyphosphat ermittelt. Die so festgestellten "Wasser- bzw. Tripolyphosphatwerte" sind, ebenso wie die anderen Werte, aus der folgenden Aufstellung ersichtlich:

- 44 - Nq

Zusatz	Remission
kein Zusatz	42,4
$Na_5P_3O_{10}$	76,8
Aluminumsilikat I	68,0
" " II	66,0
" " III	67,5
" " IV	50,5
" " VIII	62,0
" " XIII	69,3
" " XIV +)	66,0
" " XV +)	69,4
Borsilikat XVI	66,0

+) diese Aluminumsilikate wurden als Fällungs- bzw. Kristallbrei, allerdings nach Abdekantieren überstehender wäßriger Lösung, eingesetzt.

Beispiel 2

Zur Demonstration der Verbesserung der Waschwirkung eines aluminiumsilikathaltigen Waschmittels - hergestellt durch Vermischen des trockenen Aluminumsilikates mit Perborat, einem Fällungsverzögerer und einem durch Heißzerstäubung erhaltenen, die drei vorher genannten Komponenten nicht enthaltenden Waschmittelpulver - durch Zusatz von Komplexbildnern bzw. Fällungsmitteln für Calcium dienten Waschmittel folgender Zusammensetzung:

5,3 % ABS	2,5 % $Na_2O \cdot 3,3 SiO_2$
2,0 % TA + 14 % O	1,2 % CMC
2,8 % Seife $C_{12}-C_{22}$	1,7 % $MgSiO_3$
0 bzw. 4,2 % Komplexbildner bzw.	2,1 % Na_2SO_4
Fällungsmittel für Calcium	11,1 % H_2O
45,0 % Al-Silikat Ia	
22,1 % Perborat	

Arbeitsbedingungen:

ausgerüstete Baumwolle

9 g/l Waschmittel

Flottenverhältnis: 1 : 12

30' bei 90° C im Launderometer gewaschen

Die Ergebnisse sind aus der folgenden Aufstellung zu entnehmen:

Komplexbildner bzw. Fällungsmittel für Calcium (als Na-Salze)	Remission
kein Zusatz	64,0
Oxalsäure	68,0
Weinsäure	66,0
Citronensäure	68,5
O-Carboxymethyl-tartronsäure	74,8
O-Carboxymethyl-methyltartronsäure	75,7
Na ₅ P ₃ O ₁₀	71,0
Alanin	68,9
Glutaminsäure	72,0
Nitrilotriessigsäure	71,0
Äthylendiamin-tetraessigsäure	67,5
N,N-Dimethylamino-methandiphosphonsäure	71,0
Polyacrylsäure	69,5
Polyhydroxy-polycarbonsäure I ⁺⁾	71,7
Polyhydroxy-polycarbonsäure II ⁺⁾	72,0

+) Diese beiden Substanzmuster waren durch Polymerisation von Acrolein und Behandeln des Polymerisates nach Cannizaro in Gegenwart von Formaldehyd hergestellt worden.

Mit einem Waschmittel der oben angegebenen Rezeptur, in dem der Komplexbildner bzw. das Fällungsmittel für Calcium und das Aluminiumsilikat vollständig durch Natriumtripolyphosphat ersetzt sind, erhält man unter den obigen Waschbedingungen einen Remissionswert von 72,5.

Beispiel 3

Dieses Beispiel demonstriert die Wirkung des stufenweisen Er-satzes des in einem Waschmittel enthaltenen Triphosphats durch Aluminiumsilikat. Die Zusammensetzung der Waschmittel lag im Rahmen der folgenden Rezeptur:

5,3 % ABS	22,1 % $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
2,0 % TA + 14 AO	2,5 % $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,3 \text{SiO}_2$
2,8 % Seife $\text{C}_{12}-\text{C}_{22}$	1,2 % CMC
4,2 - 33,4 % $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	1,7 % MgSiO_3
45 - 0,0 % Aluminiumsili- kat Ia	2,1 % Na_2SO_4
	Rest H_2O

Versuchsbedingungen:

ausgerüstete Baumwolle

9 g/l Waschmittel

Flottenverhältnis: 1 : 12

30' bei 90° C im Launderometer

Waschergebnis: siehe Tabelle

% -Gehalt des Waschmittels an		
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	Aluminiumsilikat	% Remission
4,2	45,0	72
8,3	39,4	72
12,5	33,8	73
16,7	28,1	73
20,8	22,5	73
25,0	16,9	73
29,2	11,3	73
33,4	0	72

Beispiele 4 und 5

Diese Beispiele demonstrieren die Waschwirkung zweier erfindungsgemäßer Waschmittel an verschiedenen Textilien im Vergleich zu Waschmitteln, in denen das Aluminiumsilikat durch $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ersetzt ist. Die Waschmittel hatten folgende Zusammensetzung, wobei jeweils das erfindungsgemäße Waschmittel durch den Zusatz "e", das Vergleichswaschmittel durch den Zusatz "v" gekennzeichnet ist.

Bestandteil des Waschmittels	Gew.-% Bestandteil beim Waschmittel			
	4v	4e	5v	5e
ABS	8,0	8,0	-	-
TA + 14 ÄO	3,0	3,0	-	-
OA + 10 ÄO	-	-	15,0	15,0
Seife C ₁₈ -C ₂₂	3,5	3,5	3,0	3,0
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	33,4	2,5	10,0	3,0
Aluminiumsilikat Ia	-	45,0	-	27,0
$\text{NaB}_2\text{O}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{.3H}_2\text{O}$	22,1	22,1	24,0	24,0
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,3 \text{SiO}_2$	2,5	2,5	10,0	10,0
CMC	1,2	1,2	-	-
MgSiO_3	1,7	1,7	-	-
Na_2SO_4	19,0	2,1	30,0	10,0
H_2O	5,6	8,4	8,0	8,0

Waschbedingungen: native und ausgerüstete Baumwolle, Baumwoll-Polyester-Mischgewebe

Waschmittel 4v und 4e: 9 g/l

Waschmittel 5v und 5e: 7,5 g/l

Flottenverhältnis: 1 : 5

Trommelwaschmaschine mit dem Waschprogramm für Kochwäsche, Maximaltemperatur 95° C

Waschergebnis: siehe Tabelle

2412837

49

Honkel & Cie GmbH

Seite 48 zur Patentanmeldung D 4642/4787/4819

Waschmittel nach Beispiel	Remission der gewaschenen Gewebe in %		
	native Baumwolle	ausgerüstete Baumwolle	Baumwolle- Polyester
4v	83	74	70
4e	82	73	74
5v	82	74	74
5e	82	73	74

Will man die gleichen Waschergebnisse erzielen wie bei Tri-polyphosphat, so empfiehlt es sich, die Aluminiumsilikatkonzentrationen der Waschflotte etwas höher zu wählen als die Tri-phosphatkonzentrationen der Vergleichsflotten.

Beispiel 6:

Für den Einsatz in gewerblichen Wäschereien eignen sich Waschmittel der folgenden Rezepturen 6a und 6b:

Bestandteil	Gehalt in % beim Waschmittel	
	6a	6b
ABS	1,4	1,4
OA + 10 ÄO	7,6	7,6
Na ₂ CO ₃	18,3	18,3
Na ₂ SiO ₃	5,4	5,4
Aluminiumsilikat V	18,3	33,4
Na ₅ P ₃ O ₁₀	16,7	5,8
CMC	0,8	0,8
Aufheller, Na ₂ SO ₄	10,0	10,0
H ₂ O	21,5	17,3

- 49 - 1/4

409844/0975

2412837

50

HENKEL & CIE GMEH

Seite 49 zur Patentanmeldung D 4642/4787/4819

Das $Na_5P_3O_{10}$ lässt sich beim Waschmittel 6a durch einen phosphorfreien organischen Komplexbildner für Calcium, beim Waschmittel 6b durch HEDP oder ein anderes, Calcium komplex bindendes Phosphonat, durch einen phosphorfreien Komplexbildner für Calcium oder durch ein nicht komplexbildendes Calciumfällungsmittel (z.B. Oxalsäure, Adipinsäure oder Sebacinsäure in Form ihrer wasserlöslichen Salze) ersetzen.

Unter Verwendung jedes dieser Waschmittel wurde normal verschmutzte Haushaltswäsche unter Einhalten folgender Bedingungen gewaschen:

Maschinentyp: Waschschleudermaschine von 90 kg Fassungsvermögen, beladen mit 75 kg Wäsche

Wasser: auf 5° dH entwärtetes Leitungswasser

1. Erster Waschgang:

25 g Waschmittel/kg Trockenwäsche

Flottenverhältnis: 1 : 4

9' bei 60° C

2. Zweiter Waschgang:

20 g Waschmittel/kg Trockenwäsche

0,5g Aktivsauerstoff (als H_2O_2)/kg Trockenwäsche

Flottenverhältnis: 1 : 4

12' bei 90° C

3. Spülgänge: 2 x mit entwärtetem, 2 x mit nicht entwärtetem Wasser

In beiden Fällen war das Waschergebnis voll befriedigend.

- 50 -

409844/0975

2412837

54

Henkel & Cie GmbH

Seite 50 zur Patentanmeldung D 4642/4787/4819

Beispiel 7:

Ein zum Waschen von stark verschmutzter Berufskleidung bestimmtes Waschmittel hat folgende Zusammensetzung:

18,0 % OA + 1C ÄO	5,5 % O-Carboxymethyl-tartron-
60,0 % Na ₂ CO ₃	säure (Na-Salz)
12,0 % Aluminiumsilikat V	1,3 % CMC
	0,3 % Aufheller
	2,9 % H ₂ O

Beispiel 8:

Bleichende Waschhilfsmittel, von denen sich das Produkt a als Zusatzmittel für Waschflotten in der gewerblichen Wäscherei, das Produkt b als in der Kälte wirksames Zusatzmittel für das Nachspülwasser eignen, haben folgende Zusammensetzung:

Bestandteil	Gew.-% Bestandteil beim Mittel nach	
	B e i s p i e l	
	8a	8b
Na ₂ BO ₂ · H ₂ O ₂ · 3 H ₂ O	36,0	18,0
Tetraacetyl-glykouril	-	18,0
MgSiO ₃	3,6	3,6
Aluminiumsilikat V	31,5	31,5
Na-Citrat	7,2	7,2
Na ₂ CO ₃	15,0	15,0
Aufheller	0,3	0,3
H ₂ O	6,4	6,4

- 51 - Ma

409844/0975

Es folgen die Rezepturen einiger weiterer, aluminiumsilikat-haltiger Waschmittel

Waschmittel- bestandteil	Gew.-% Bestandteil beim Waschmittel nach B e i s p i e l			
	9	10	11	12
TA + 14 ÄO	7,0	10,3	10,7	6,8
Aluminiumsilikat VII	52,1	47,2	51,2	64,2
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	-	5,1	3,2	6,2
Natriumcitrat	7,3	-	2,1	-
EDTA	0,2	0,2	0,1	0,3
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,3 \text{SiO}_2$	1,7	6,3	3,1	3,5
$\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	24,9	24,9	20,3	-
CMC	0,8	1,6	1,1	2,0
$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	6,0	4,4	8,2	17,0

Waschmittel- bestandteil	Gew.-% Bestandteil beim Waschmittel nach B e i s p i e l			
	13	14	15	16
HPK-sulfonat	1,0	2,6	-	1,6
ABS	4,5	4,7	7,1	-
TA + 14 ÄO	2,3	1,9	-	6,4
OA + 10 ÄO	-	-	-	4,1
Seife	2,0	1,6	3,2	-
Aluminiumsilikat VII	45,0	47,3	48,1	49,3
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	5,0	6,3	8,0	7,2
EDTA	0,2	0,9	0,2	0,2
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,3 \text{SiO}_2$	6,5	3,7	2,6	3,4
$\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	25,1	26,3	22,3	22,1
CMC	1,3	0,9	1,5	1,6
$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	7,1	3,8	7,0	4,1

Wie aus den Beispielen, insbesondere aus den darin beschriebenen Versuchen ersichtlich, sind die erfindungsgemäß einzusetzenden Aluminiumsilikate mit Kationaustauschvermögen in der Lage, durch Binden des im Wasser und im Schmutz vorhandenen Calciums das Waschvermögen eines Waschmittels zu verbessern und das Tripolyphosphat teilweise oder vollständig zu ersetzen. Soweit die Beispielrezepturen noch Triphosphat enthalten, lässt sich dieses im Bedarfsfalle durch phosphorfreie Komplexbildner ersetzen; brauchbare Komplexbildner finden sich unter den Verbindungen der Tabelle des Beispiels 2 (Oxalsäure ist kein Komplexbildner, sondern ein Fällungsmittel).

Obwohl die Aluminiumsilikate wasserunlöslich sind, lassen sie sich aus den gewaschenen Textilien gut ausspülen und es kommt weder in der Waschmaschine noch in den Abwasserleitungen zu Ablagerungen.

Die in den Beispielen 1 - 16 beschriebenen Versuche bzw. Mittel wurden auch unter Verwendung von mikrokristallinen Aluminiumsilikaten durchgeführt bzw. hergestellt. Dabei zeigte sich zum mindesten dann eine bessere Wirkung der mikrokristallinen Aluminiumsilikate, wenn die miteinander zu vergleichenden Produkte dieselbe Zusammensetzung aufwiesen. Im einzelnen wurden folgende mikrokristalline Aluminiumsilikate geprüft bzw. zur Herstellung von Wasch- oder Waschhilfsmitteln herangezogen:

beim Beispiel 1: die Aluminiumsilikate I_m, II_m und IV_m
 beim Beispiel 2: das Aluminiumsilikat XII_m
 beim Beispiel 3: das Aluminiumsilikat I_m
 beim Beispiel 4: das Aluminiumsilikat XIII_m
 beim Beispiel 5: das Aluminiumsilikat XIIII_m

beim Beispiel

6: das Aluminiumsilikat XVIIIm

Das $Na_5P_3O_{10}$ lässt sich beim Waschmittel 6a durch einen phosphorfreien organischen Komplexbildner für Calcium, beim Waschmittel 6b durch HEDP oder ein anderes, Calcium komplex bindendes Phosphat, durch einen phosphorfreien Komplexbildner für Calcium oder durch ein nicht komplexbindendes Calciumfällungsmittel (z.B. Oxalsäure, Adipinsäure oder Sebacinsäure in Form ihrer wasserlöslichen Salze) ersetzen.

beim Beispiel

7: das Aluminiumsilikat IIm

beim Beispiel

8: das Aluminiumsilikat Im

bei den Beispielen 9 -12: das Aluminiumsilikat XII

bei den Beispielen 13-16: das Aluminiumsilikat XVIIIm

Unter Verwendung der Aluminiumsilikate XIIIm bzw. XVIIIm wurden die Waschmittel der folgenden Beispiele hergestellt:

Waschmittel- bestandteil	Gew.-% Bestandteil beim Waschmittel nach B e i s p i e l			
	17	18	19	20
TA + 14 ÅO	7,0	10,3	10,7	6,8
Aluminiumsilikat XIX m	50,1	45,2	49,2	62,2
$Na_5P_3O_{10}$	-	5,1	3,2	6,2
Natriumcitrat	7,3	-	2,1	-
EDTA	0,2	0,2	0,1	0,3
$Na_2O \cdot 3,3 SiO_2$	1,7	6,3	3,1	3,5
$NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3 H_2O$	24,9	24,9	20,3	-
CMC	0,8	1,6	1,1	2,0
$Na_2SO_4 + H_2O$	8,0	6,4	10,2	19,0

Waschmittel- Bestandteil	Gew.-% Bestandteil beim Waschmittel nach B e i s p i e l			
	21	22	23	24
HPK-sulfonat	1,0	2,6	-	1,6
ABS	4,5	4,7	7,1	-
TA + 14 ÄO	2,3	1,9	-	6,4
OA + 10 ÄO	-	-	-	4,1
Seife	2,0	1,6	3,2	-
Aluminumsilikat XX m	43,0	45,3	46,1	45,3
Na ₅ P ₃ O ₁₀	5,0	6,3	8,0	7,2
EDTA	0,2	0,9	0,2	0,2
Na ₂ O . 3,3 SiO ₂	6,5	3,7	2,6	3,4
NaBO ₂ . H ₂ O ₂ . 3 H ₂ O	25,1	26,3	22,3	22,1
CMC	1,3	0,9	1,5	1,6
Na ₂ SO ₄ + H ₂ O	9,1	5,8	9,0	8,1

Eine bessere Ausspülbarkeit der erfindungsgemäß einzusetzenden mikrokristallinen Aluminiumsilikate zeigt sich vor allem an Kanten und Ecken von Bett- oder Kopfkissenbezügen sowie an Kragen und Manschetten von Oberhemden.

- 55 - Hg

P a t e n t a n s p r ü c h e

(1) Verfahren zum Waschen, Bleichen oder Reinigen von festen Werkstoffen, insbesondere von Textilien, durch Behandeln dieser Werkstoffe mit einer wässrigen Flotte, die zum Binden der Härtebildner des Wassers befähigte Substanzen enthält, dadurch gekennzeichnet, daß in der wässrigen Behandlungsflotte feinverteilte, wasserunlösliche, ein Calciumbindevermögen von wenigstens 50 mg CaO/g wasserfreier Aktivsubstanz (= AS) aufweisende, ggf. gebundenes Wasser enthaltende Verbindungen der allgemeinen Formel

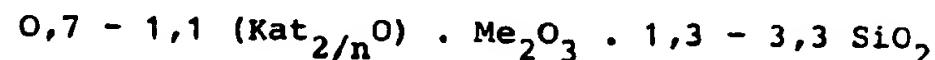


in der Kat ein mit Calcium austauschbares Kation der Wertigkeit n, x eine Zahl von 0,7 - 1,5, Me Bor oder Aluminium und y eine Zahl von 0,8 - 6, vorzugsweise von 1,3 - 4 bedeuten, suspendiert sind.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die suspendierten Verbindungen gemäß Anspruch 1 ein Calciumbindevermögen bis zu 200 mg CaO/g AS aufweisen.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die suspendierten Verbindungen gemäß Anspruch 1 ein Calciumbindevermögen von 100 - 200 mg CaO/g AS aufweisen.

4. Verfahren nach Anspruch 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß die suspendierten, ggf. gebundenes Wasser enthaltenden Verbindungen nach Anspruch 1 - 3 die Zusammensetzung



aufweisen.

5. Verfahren nach Anspruch 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß die suspendierten Verbindungen als Kationen Wasserstoff, Natrium, Lithium, Kalium, Ammonium, Magnesium oder wasserlösliche organische Basen enthalten.

6. Verfahren nach Anspruch 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß die suspendierten Verbindungen kristalliner Natur sind.

7. Verfahren nach Anspruch 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß die suspendierten kristallinen Verbindungen im Röntgenbeugungsdiagramm folgende d-Werte (in Å) aufweisen:

12,4 8,6 7,0 4,1 3,68
3,38 3,26 2,96 2,73 2,60

8. Verfahren nach Anspruch 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß die suspendierten kristallinen Verbindungen im Röntgenbeugungsdiagramm folgende d-Werte (in Å) aufweisen:

14,4 8,8 4,4 3,8 2,88 2,79 2,66

9. Verfahren nach Anspruch 1 - 8, dadurch gekennzeichnet, daß die suspendierten Verbindungen zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen einer Größe von 10 - 0,01 µ, vorzugsweise von 8 - 0,1 µ bestehen.

10. Verfahren nach Anspruch 1 - 9, dadurch gekennzeichnet, daß die suspendierten Verbindungen keine Primär- bzw. Sekundärteilchen oberhalb von 40 µ aufweisen.

11. Verfahren nach Anspruch 1 - 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlungsflotten Substanzen enthalten, die Calcium zu komplexieren und/oder Calcium zu fällen vermögen.

12. Verfahren nach Anspruch 1 - 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Calcium komplexierenden und/oder fällenden Substanzen in der Behandlungsflotte gelöst sind.

13. Verfahren nach Anspruch 11 und 12, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komplexbildner bzw. Fällungsmittel für Calcium Verbindungen vom Typ der Meta- und Polyphosphate, sowie vom Typ der folgenden organischen Säuren bzw. ihrer Salze einsetzt: Polycarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren, Aminocarbonsäuren, Carboxyalkyläther, polyanionische polymere Carbonsäuren und Phosphonsäuren.

14. Verfahren nach Anspruch 11 - 13, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komplexbildner bzw. die Fällungsmittel für Calcium in Konzentrationen von 0,05 - 2 g/l einsetzt.

15. Verfahren nach Anspruch 1 - 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlungsflotte wenigstens eine weitere waschend, bleichend oder reinigend wirkende Substanz enthält.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Flotte Tenside in Mengen bis zu 2,5 g/l enthält.

17. Verfahren nach Anspruch 15 und 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Flotte anorganische oder organische Gerüstsubstanzen in Mengen bis zu 6 g/l enthält.

18. Verfahren nach Anspruch 15 - 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Flotte Perverbindungen in Mengen bis zu 0,4 g/l Aktivsauerstoff enthält sowie ggf. Stabilisatoren und/oder Aktivatoren für die Perverbindungen.

19. Verfahren nach Anspruch 15 - 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Flotte Aktivchlorverbindungen in Mengen enthält, die 0,4 g/l Aktivsauerstoff äquivalent sind.

20. Verfahren nach Anspruch 1 - 19, gekennzeichnet durch die Anwesenheit von anorganischen und/oder organischen Phosphorverbindungen in solchen Mengen, daß der Phosphorgehalt der Behandlungsflotte 0,6 g/l, vorzugsweise 0,3 g/l nicht übersteigt.

21. Zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 - 20 bestimmte Wasch-, Bleich- und Reinigungsmittel mit einem Gehalt an Substanzen, die zum Binden der Härtebildner des Wassers befähigt sind, dadurch gekennzeichnet, daß sie als zum Binden der Härtebildner des Wassers befähigte Substanzen fein verteilte Silikate gemäß Anspruch 1 - 10 enthalten, sowie wenigstens eine weitere waschend, bleichend oder reinigend wirkende Verbindung.

22. Mittel nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß es die Silikate gemäß Anspruch 1 - 10 in Mengen von 5 - 95, vorzugsweise von 15 - 60 Gew.-% enthält.

23. Mittel nach Anspruch 21 und 22, dadurch gekennzeichnet, daß diese Komplexbildner bzw. Fällungsmittel für Calcium gemäß Anspruch 11 - 13 in Mengen von 2 - 15 Gew.-% enthalten.

24. Mittel nach Anspruch 21 - 23, dadurch gekennzeichnet, daß diese als weitere waschend oder reinigend wirkende Verbindungen Tenside in Mengen von 2 - 40 Gew.-% enthalten.

25. Mittel nach Anspruch 21 - 24, dadurch gekennzeichnet, daß diese als weitere waschend oder reinigend wirkende Verbindungen Gerüstsubstanzen in Mengen von 5 - 60 Gew.-% enthalten.

26. Mittel nach Anspruch 21 - 25, dadurch gekennzeichnet, daß diese als bleichend wirkende Verbindungen Aktivsauerstoffverbindungen in Mengen von 10 - 40 Gew.-% sowie ggf. Stabilisatoren oder Aktivatoren für die Aktivsauerstoffverbindungen enthalten.

27. Mittel nach Anspruch 21 - 26, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Zusammensetzung innerhalb der folgenden Rezeptur liegt:

5 - 30 Gew.-% anionische und/oder nichtionische und/oder zwitterionische Tenside

5 - 70 Gew.-% Verbindungen gemäß Anspruch 1 - 10
(bezogen auf AS),

2 - 45 Gew.-% Komplexbildner für Calcium

0 - 50 Gew.-% zur Komplexbildung nicht befähigte Wasch-alkalien

0 - 50 Gew.-% Bleichmittel sowie sonstige, in Textil-waschmitteln meist in geringerer Menge vorhandene Zusatzstoffe

28. Mittel nach Anspruch 21 - 27, gekennzeichnet durch einen Gehalt an organischen und/oder anorganischen Phosphorverbindungen in solchen Mengen, daß der Gesamt-P-Gehalt des Mittels 6 Gew.-% und vorzugsweise 3 Gew.-% nicht übersteigt.

29. Verfahren zur Herstellung von Mitteln nach Anspruch 21 - 28, dadurch gekennzeichnet, daß man die pulverförmigen Verbindungen gemäß Anspruch 1 - 10 mit den übrigen Bestandteilen des Mittels vermischt.

30. Verfahren zur Herstellung von Mitteln gemäß Anspruch 21 - 28, dadurch gekennzeichnet, daß man die pulverförmigen Verbindungen gemäß Anspruch 1 - 10 in ein wässriges Gemisch der wasser- und hitzestabilen Bestandteile des Mittels einarbeitet, diese in an sich bekannter Weise trocknet und ggf. das getrocknete Produkt mit hitze- bzw. feuchtigkeitsinstabilen Bestandteilen des Mittels vermischt. Na